

HOMO- UND HETEROCYCLLEN AUF GERMANIUMBASIS

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Chemie

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

Ludwig Roß

geb. in Eitelsbach

Mainz

1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

HOMO- UND HETEROCYCLLEN AUF GERMANIUMBASIS

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Chemie

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz



Ludwig Roß

geb. in Eitelsbach

Mainz

1980

HOMO- UND HETEROCYCLEN AUF GERMANIUMBASIS

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

(Dr. rer. nat.)

an der Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Braunschweig

im Jahre



Leidung der

Geb. in Braunschweig

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Prof. Dr. W. Liptay

Prof. Dr. M. Dräger

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Professor Dr. M. Dräger am Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. M. Dräger für seine stete Bereitschaft zur Diskussion und Unterstützung meiner Arbeit, sowie dem Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie für die zur Verfügung gestellten Mittel und seinen Angestellten und Mitarbeitern für die freundliche Zusammenarbeit.

Prof. Dr. W. L.
Prof. Dr. M. D.
Prof. Dr. G. G.
19. Dez. 1980

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1	Einleitung.....1
1.1	Literaturüberblick.....1
1.1.1	Germaniumhomocyclen.....1
1.1.2	Germaniumheterocyclen mit $\text{Ge:X}>1$3
1.1.3	Germaniumheterocyclen mit $\text{Ge:X}=1$5
1.1.3.1	4-Ringe.....6
1.1.3.2	6-Ringe.....11
1.1.3.3	8-Ringe.....14
1.1.4	Strukturuntersuchungen.....16
1.1.5	Verbindungen mit germaniumheterocyclischen Molekülfragmenten.....17
1.2	Aufgabenstellung.....19
2	Darstellung und chemisches Verhalten der untersuchten Substanzen.....20
2.1	Ausgangsprodukte.....20
2.2	Germaniumhomocyclen.....20
2.3	Fünfgliedrige Germaniumcyclen mit einem Heteroatom.....21
2.4	Sechs- und achthgliedrige Germaniumheterocyclen.....23
3	Thermoanalytische Untersuchungen.....25
3.1	Thermisches Verhalten der Germaniumhomocyclen.....25
3.2	Thermisches Verhalten der fünfgliedrigen Germaniumheterocyclen.....30
3.3	Thermisches Verhalten der sechs- und achthgliedrigen Germaniumheterocyclen.....31
3.4	Vergleich des thermischen Verhaltens der untersuchten Verbindungen.....32
4	Spektroskopische Untersuchungen.....34
4.1	Massenspektren.....34
4.1.1	Massenspektren der Germaniumhomocyclen.....34
4.1.2	Massenspektren der fünfgliedrigen Germaniumcyclen mit einem Heteroatom.....35
4.1.3	Massenspektren der sechs- und achthgliedrigen Germaniumheterocyclen.....39
4.2	Schwingungsspektren.....41
4.2.1	Schwingungsspektren der Germaniumhomocyclen.....43
4.2.2	Schwingungsspektren der fünfgliedrigen Germanium- heterocyclen.....45

4.2.3	Schwingungsspektren der sechs- und acht- gliedrigen Germaniumheterocyclen.....	48
4.2.4	Vergleich der Schwingungsspektren.....	51
4.3	^{13}C -Kernresonanzspektren.....	54
4.3.1	^{13}C -NMR-Spektren der Homocyclen.....	54
4.3.2	^{13}C -NMR-Spektren der fünfgliedrigen Germanium- heterocyclen.....	56
4.3.3	^{13}C -NMR-Spektren der sechs- und achtegliedrigen Germaniumheterocyclen.....	60
5	Kristallstrukturanalysen.....	63
5.1	Kristalldaten.....	63
5.2	Molekülfragment- und Elementarzellenvolumina- vergleich.....	64
5.3	Beschreibung der Molekül- und Kristallstrukturen..	67
5.3.1	Octaphenylcyclotetragerman.....	67
5.3.1.1	Molekülstruktur des Octaphenylcyclotetragermans (Ph_2Ge) ₄	68
5.3.1.2	Kristallstruktur des Octaphenylcyclotetragermans..	71
5.3.2	Decaphenylcyclopentagerman (Ph_2Ge) ₅	72
5.3.2.1	Molekülstruktur des Decaphenylcyclopentagermans triklin.....	76
5.3.2.2	Molekülstruktur des Decaphenylcyclopentagermans im (Ph_2Ge) ₅ -Benzol.....	79
5.3.2.3	Vergleich der Molekülstrukturen der 5-gliedrigen Homocyclen.....	81
5.3.2.4	Kristallstruktur des Decaphenylcyclopentagermans triklin.....	83
5.3.2.5	Kristallstruktur des Decaphenylcyclopentagermans- Monobenzol.....	84
5.3.3	Decaphenylchalkogenatetragermacyclopentane (Ph_2Ge) ₄ X (X=S,Se).....	86
5.3.3.1	Molekülstruktur des Octaphenylthiatetragerma- cyclopentans (Ph_2Ge) ₄ S.....	89
5.3.3.2	Molekülstruktur des Octaphenylselenatetragerma- cyclopentans (Ph_2Ge) ₄ Se.....	92
5.3.3.3	Kristallstruktur des Octaphenylthiatetragerma- cyclopentans.....	95
5.3.3.4	Kristallstruktur des Octaphenylselenatetragerma- cyclopentans.....	96

5.3.4	Hexaphenyltrichalkogenatrigermacyclohexane (Ph_2GeX) ₃ (X=O,Te).....	97
5.3.4.1	Molekülstruktur des Hexaphenyltrioxatrigerma- cyclohexans (Ph_2GeO) ₃	99
5.3.4.2	Kristallstruktur des Hexaphenyltrioxatrigerma- cyclohexans.....	102
5.3.4.3	Konformation des Ge_3Te_3 -Ringes im Hexaphenyl- tritelluratrigermacyclohexans.....	103
5.3.5	Octaphenyltetraoxatetragermacyclooctan (Ph_2GeO) ₄	104
5.3.5.1	Molekülstruktur des Octaphenyltetraoxa- tetragermacyclooctans (Ph_2GeO) ₄	107
5.3.5.2	Molekülstruktur des Octaphenyltetraoxa- tetragermacyclooctans im (Ph_2GeO) ₄ 1/2 C_6H_6	109
5.3.5.3	Vergleich der Molekülstrukturen der 8-gliedrigen Heterocyclen.....	111
5.3.5.4	Kristallstruktur des Octaphenyltetraoxa- tetragermacyclooctans.....	113
5.3.5.5	Kristallstruktur des Octaphenyltetraoxa- tetragermacyclooctan-Hemibenzols.....	114
6	Strukturprinzipien perphenylierter cyclischer Polygermane.....	116
6.1	Bindung und Koordination.....	116
6.2	Konformation der Homo- und Heterocyclen.....	120
6.3	Packungsprinzipien.....	122
7	Experimenteller Teil.....	124
7.1	Arbeitsvorschriften zur Synthese.....	124
7.1.1	Ausgangsprodukte.....	124
7.1.2	Octaphenylcyclotetragerman (Ph_2Ge) ₄	125
7.1.3	Fünfgliedrige Germaniumcyclen mit einem Heteroatom.....	125
7.1.4	Sechs- und achthgliedrige Germaniumheterocyclen...	127
7.2	Thermoanalytische Messungen.....	129
7.3	Spektroskopische Messungen.....	130
7.3.1	Massenspektren.....	130
7.3.2	Schwingungsspektren.....	130
7.3.3	¹³ C-NMR-Spektren.....	131
7.4	Ablauf der Strukturbestimmungen.....	131
7.4.1	Kristallvermessung.....	132
7.4.2	Lösung und Verfeinerung der Strukturen.....	134
8	Zusammenfassung.....	136
9	Literaturverzeichnis.....	137

1. Einleitung

Die Chemie der metallorganischen Germaniumverbindungen läßt sich auf Grund der zahlreichen in den letzten 30 Jahren beschriebenen Verbindungen⁽¹⁻⁴⁾ kaum noch überblicken. Für den Chemiker ist es deshalb unerläßlich, eine solche Stofffülle in überschaubare Teilgebiete aufzugliedern. In der organischen Chemie stellt die Einteilung in Homo- und Heterocyclen und deren Abgrenzung zu den acyclischen Verbindungen ein bewährtes Gliederungssystem dar. Analog werden hier für die Chemie der Organogermaniumverbindungen die Substanzklassen der Homo- und Heterocyclen auf Germaniumbasis eingeführt. Diese beiden Stoffklassen umfassen alle cyclischen Verbindungen, in denen das Verhältnis der Anzahl Ringgermaniumatome zur Anzahl der übrigen Ringatome (Ge:X) mindestens 1 beträgt und die Germaniumatome zwei weitere ringunabhängige Substituenten tragen. Rein anorganische Verbindungen bleiben unberücksichtigt.

1.1 Literaturüberblick

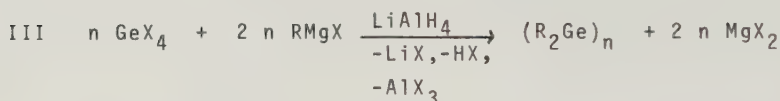
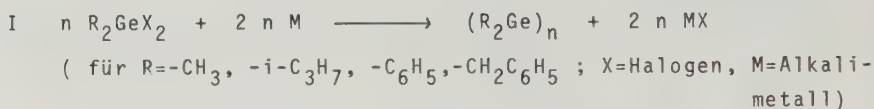
Die zu den beiden oben definierten Teilgebieten gehörenden Verbindungen lassen sich nach dem Anteil der Germaniumatome im Ring aufgliedern. In der Literatur sind Verbindungen folgender Gruppen zu finden : Homocyclen, Heterocyclen mit $\text{Ge:X} > 1$ und Heterocyclen mit $\text{Ge:X} = 1$. Wegen der großen Anzahl von Verbindungen in der letzten Gruppe ist eine Einteilung in 4-Ringe, 6-Ringe und 8-Ringe zweckmäßig.

Zum Schluß des Kapitels werden noch einige Verbindungen beschrieben, die nicht direkt in diese Systematik passen, in denen jedoch entsprechende Strukturfragmente enthalten sind.

1.1.1 Germaniumhomocyclen

Bis heute konnten bei den unsubstituierten Polygermanen nur offenkettige Vertreter⁵⁾ isoliert werden. Dagegen sind substituierte Cyclopolygermane bereits seit der Arbeit von KRAUS und BROWN⁶⁾ aus dem Jahre 1930 bekannt. Es lassen sich sowohl 4-, 5-, 6-, als auch 7-Ringe je nach Substituent und Reaktionstyp darstellen.

In den Gleichungen I bis IV sind die zu den Homocyclen führenden Reaktionen beschrieben:



(für R=-i-C₃H₇; X=Halogen)



(für R=-CH₃; M=Li, MgX; X=Halogen)

Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung der bisher untersuchten Germaniumcyclen.

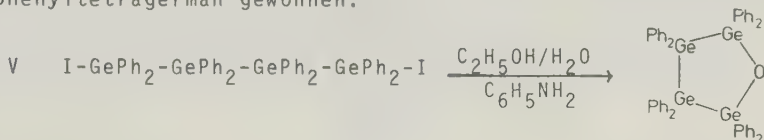
Tabelle 1: Germaniumhomocyclen (R₂Ge)_n

Verbindung	Reaktionstyp	Zitat
[(CH ₃) ₂ Ge] ₄	IV	7,20
[(i-C ₃ H ₇) ₂ Ge] ₄	III	8
[(C ₆ H ₅) ₂ Ge] ₄	I, II	6,9,10,11,12
[(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ Ge] ₄	I	13,14
[(CH ₃) ₂ Ge] ₅	I	15,16,20
[(C ₆ H ₅) ₂ Ge] ₅	I	9,10,11,12
[(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ Ge] ₅	I	13,14
[(CH ₃) ₂ Ge] ₆	I	7,15,16,17
[(C ₆ H ₅) ₂ Ge] ₆	I	9,10,11,12
[(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ Ge] ₆	I	13,14
[(CH ₃) ₂ Ge] ₇	I	15,16

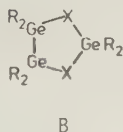
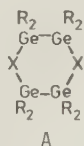
Bis auf die sechsgliedrigen Germaniumhomocyclen wurden keine der oben angegebenen Verbindungen eingehend strukturanalytisch untersucht. Sowohl das Dodecamethylcyclohexagerman¹⁸⁾ als auch das Dodecaphenylcyclohexagerman¹⁹⁾ liegen - wie die Kristallstrukturanalysen zeigen - in einer Sesselkonformation vor.

1.1.2 Germaniumheterocyclen mit $\text{Ge:X} > 1$

Im Octaphenyltetragermacyclopentan ist eine Diphenylgermylengruppe des entsprechenden Homocyclus durch ein Sauerstoffatom ersetzt. Diese Verbindung ist bisher der einzige Ring auf Germaniumbasis mit einem Heteroatom und wurde von NEUMANN und KOHLEIN¹¹⁾ nach Gleichung V durch Hydrolyse von 1,4 Diiodoctaphenyltetragerman gewonnen.

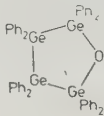
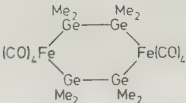
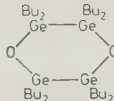
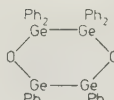
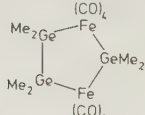
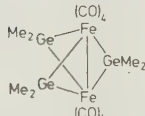
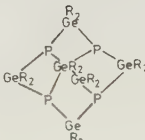


Weitere germaniumreiche Heterocyclen mit einem Ge:X -Verhältnis größer 1 sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Es handelt sich dabei entweder um 6-Ringe der Form A oder um 5-Ringe der Form B :



Ringe mit $\text{X} = \text{O}$ sind im allgemeinen durch Hydrolyse entsprechender Dihalogengermane oder Germaniumdiester zugänglich. Bei der Reaktion von $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ mit 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetramethyldigerman findet offensichtlich eine Ge-Ge-Bindungsspaltung statt, da sowohl der 6-Ring, als auch der 5-Ring isoliert werden konnten²¹⁾. In den von NORMAN et al.^{26,27)} durch Thermolyse von Dialkylgermyldiphosphan gewonnenen Hexakis(dialkylgermyl)tetraphosphanen beträgt das Ge/P -Verhältnis 1,5. Trotzdem liegen im Gegensatz zu den anderen oben beschriebenen Verbindungen auf Grund der Käfigstruktur keine Ge-Ge-Bindungen vor. Die Röntgenstrukturanalyse der methylsubstituierten Verbindung zeigt, daß sie einen dem P_4O_6 ²⁸⁾ analogen Aufbau besitzt.

Tabelle 2: Germaniumreiche Heterocyclen^{§)}

Ge/X	Summenformel der Verbindung	Struktur	Ausgangs- substanzen	Zitat
4	$C_{48}H_{40}Ge_4O$		$I-(Ph_2Ge-)_4-I$, H_2O	11
2	$C_{16}H_{24}Fe_2Ge_4O_8$		$Na_2Fe(CO)_4$, $ClMe_2GeGeMe_2Cl$	21
2	$C_{32}H_{72}Ge_4O_2$		$ClBu_2GeGeBu_2Cl$, H_2O	22
2	$C_{48}H_{40}Ge_4O_2$		$[GePh_2(OCOCCl_3)]_2$, 23, 12 H_2O	23, 12
1,5	$C_{14}H_{18}Fe_2Ge_3O_8$		$ClMe_2GeGeMe_2Cl$, 21 $Na_2Fe(CO)_4$	21
1,5	$C_{12}H_{18}Fe_2Ge_3O_6$		$Fe_3(CO)_{12}$, Me_2GeH_2	24, 25
1,5	$C_{13}H_{36}Ge_6P_4$ $C_{24}H_{60}Ge_6P_4$		R=Me $Me_2Ge(Ph_2)_2$, Δ R=Et $Et_2Ge(Ph_2)_2$, Δ	26, 27 27

§) Für organische Reste werden die in der Literatur gebräuchlichen Abkürzungen verwandt: $C_6H_5=Ph$, $-CH_3=Me$, $-C_2H_5=Et$, $-CH_2-CH_2-CH_3=n-Pr$, $-CH(CH_3)_2=i-Pr$, $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3=n-Bu$, $-C(CH_3)_3=t-Bu$, $-C_6H_4-CH_3=p-Tol$ bzw. $m-Tol$

Das Tri- μ -dimethylgermanium-bis(tricarbonylisen) wurde strukturell von ELDER und HALL²⁵⁾ untersucht. Die beiden Eisenatome, deren Bindungsabstand 275,0 pm beträgt, sind von drei Dimethylgermylengruppen überbrückt. In Abbildung 1 erkennt man die daraus resultierende Molekülsymmetrie 3/m.

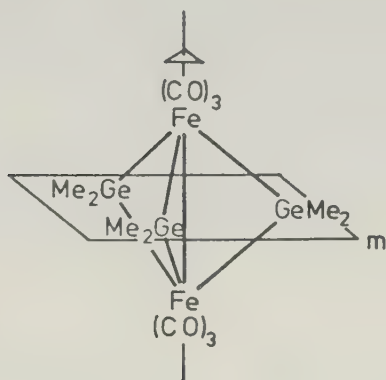
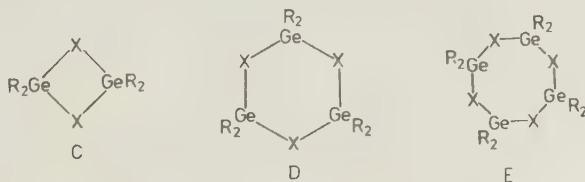


Abbildung 1: Tri- μ -dimethylgermanium-bis(tricarbonylisen)

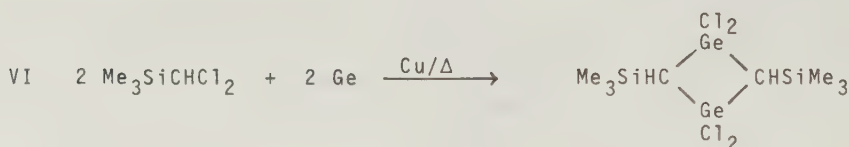
1.1.3 Germaniumheterocyclen mit Ge:X=1

Die Gruppe der Germaniumheterocyclen mit einem Ge/X-Verhältnis gleich 1 ist die mit der größten Anzahl von untersuchten Verbindungen und soll der Übersicht halber nach der Ringgröße aufgeteilt werden. Demnach ergeben sich die drei Verbindungstypen C, D und E:



1.1.3.1 4-Ringe

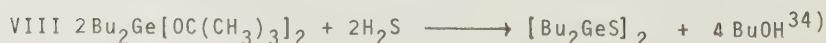
Zunächst sollen die Vierringe vom Typ C betrachtet werden. Die synthetisierten Verbindungen enthalten als Heteroatom sowohl Hauptgruppenelemente wie N,C,P,Bi,O und S als auch Nebengruppenelemente wie Mn,Fe,Co und Ru. Tabelle 3 enthält neben der Aufstellung der bisher bekannten Digermacyclobutane auch Angaben zu deren Synthese. Für die Darstellung der Cyclen mit Kohlenstoff als Heteroatom wurden sehr unterschiedliche Reaktionswege beschrieben. Ein Beispiel ist die ROCHOW-Synthese²⁹⁾ zur Darstellung von Dialkyldihalogengerman. Nach Gleichung VI entsteht solch ein Dicarbadigermacyclobutan³⁰⁾.



Diazadigermacyclobutane lassen sich unter anderem durch Reaktion von Diorganyldihalogengerman mit einem Amin oder mit Dialkaliamid gewinnen. Gleichung VII gibt ein Beispiel:



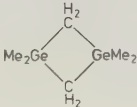
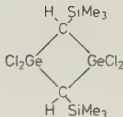
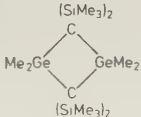
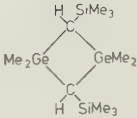
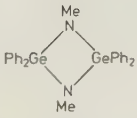
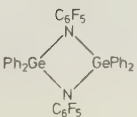
Analog zu Gleichung VII lassen sich auch entsprechende Phosphorverbindungen darstellen. So bildet sich bei der Reaktion von Diphenyldichlorgerman mit dem Dikaliumsalz des Phenylphosphans das Hexaphenyldigermadiphosphacyclobutan³³⁾. Alkalische Hydrolyse einiger Diorganyldihalogengermane liefert Digermadioxacyclobutan. läßt man statt Wasser das Homologe H₂S mit Dibutyldibutoxygerman reagieren, so erhält man nach Gleichung VIII den entsprechenden Schwefelheterocyclus.



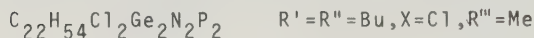
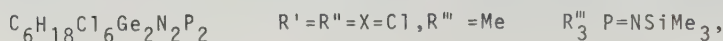
Digermacyclobutane mit Übergangsmetallen als Heteroatome sind im allgemeinen aus den Übergangsmetallcarbonylverbindungen und entsprechenden Diorganylgermanen darstellbar. Eine typische Reaktion ist in Gleichung IX wiedergegeben.



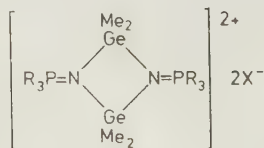
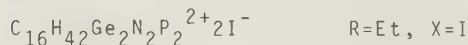
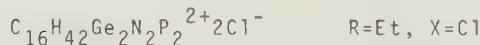
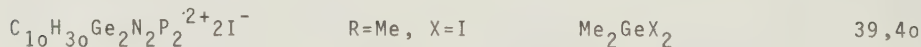
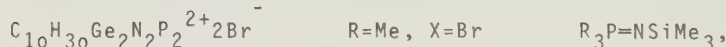
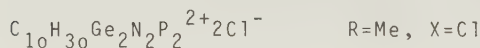
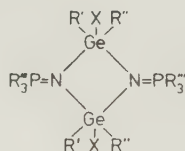
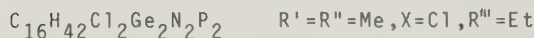
Tabelle 3: Viergliedrige Germaniumheterocyclen mit Ge/X=1

Summenformel	Struktur	Ausgangssubstanzen	Zitat
$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Ge}_2$		$\text{BrGeMe}_2\text{-CH}_2\text{-GeMe}_2\text{CH}_2\text{Cl, Mg}$	36
$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{Ge}_2\text{Si}_2$		$\text{Me}_3\text{SiCHCl}_2, \text{Ge/Cu}$	30
$\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{Ge}_2\text{Si}_4$		$\text{Me}_2\text{GeBr}_2, (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CBrLi}$	37
$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{Ge}_2\text{Si}_2$		$[\text{Me}_3\text{SiHCGeCl}_2]_2, \text{MeMgCl}$	30
$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Ge}_2\text{N}_2$		$\text{Ph}_2\text{GeCl}_2, \text{MeNH}_2$	38
$\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{F}_{10}\text{Ge}_2\text{N}_2$		$\text{Ph}_2\text{GeCl}_2, \text{C}_6\text{F}_5\text{NLi}_2$	31,32

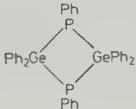
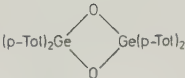
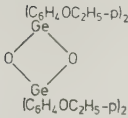
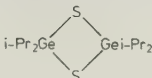
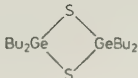
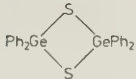
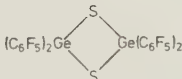
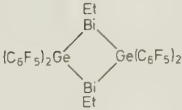
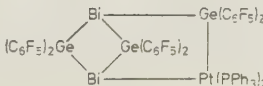
Fortsetzung Tabelle 3:



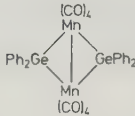
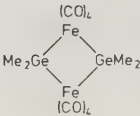
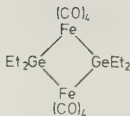
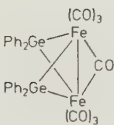
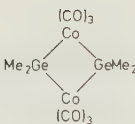
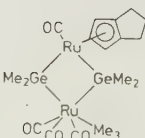
39



Fortsetzung Tabelle 3:

$C_{36}H_{30}Ge_2P_2$		Ph_2GeCl_2, K_2PPh	33
$C_{28}H_{28}Ge_2O_2$		$(p-Tol)_2GeI_2, NaOH, H_2O$	41, 42
$C_{32}H_{36}Ge_2O_6$		$(p-C_2H_5O-C_6H_4)_2GeI_2, NaOH, H_2O$	42
$C_{12}H_{28}Ge_2S_2$		$(i-Pr)_2GeI_2, Ag_2S$	43
$C_{16}H_{36}Ge_2S_2$		$Bu_2Ge[OC(CH_3)_3]_2, H_2S$	34
$C_{24}H_{20}Ge_2S_2$		$Ph_2GeBr_2, Na_2S, C_6H_5COCl$	44, 45
$C_{24}F_{20}Ge_2S_2$		$(C_6F_5)_2GeH_2, S_8$	46
$C_{28}H_{10}Bi_2F_{20}Ge_2$		$(C_6F_5)_2GeH_2, Et_3Bi$	47
$C_{72}H_{30}Bi_2F_{30}Ge_3P_2Pt$		$(C_6F_5)_2Ge_3Bi_2, Pt(Ph_3)_3$	47

Fortsetzung Tabelle 3:

$C_{32}H_{20}Ge_2Mn_2O_8$		$HGePh_2[Mn(CO)_5], h$	48
$C_{12}H_{12}Fe_2Ge_2O_8$		$Me_2GeCl_2, Na_2Fe(CO)_4$	49, 50
$C_{16}H_{20}Fe_2Ge_2O_8$		$Et_2GeCl_2, Na_2Fe(CO)_4$	50
$C_{31}H_{20}Fe_2Ge_2O_7$		keine Angaben	51
$C_8H_{12}Co_2Ge_2O_6$		$Me_2GeH_2, Co_2(CO)_8$	35
$C_{19}H_{30}Ge_2O_4Ru_2$		$(Me_3Ge)_2Ru(CO)_4, C_{12}H_{18}$	52

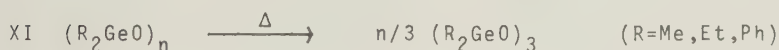
1.1.3.2 6-Ringe

Trigermacyclohexane konnten mit den Heteroatomen C,N,P,O,S,Se und Ru dargestellt werden. Die einzelnen Verbindungen werden zusammen mit Angaben zur Synthese in Tabelle 4 wiedergegeben. Die Darstellungsmethoden der sechsgliedrigen Germaniumheterocyclen unterscheiden sich im wesentlichen nicht von denen der Digermacyclobutane. Aus diesem Grund sollen hier nur einige abweichende Verfahren beschrieben werden. Oft entstehen bei diesen Reaktionen Gemische von Ringen verschiedener Größe, wie beispielsweise beim $(\text{Ph}_2\text{GePPh})_{2,3}$.

Durch Oxidation von Germacyclopentan erhält man einen Germanium-sauerstoff-6-Ring (X)⁵³⁾:



Die Trigermatrioxacyclohexane sind bei höherer Temperatur gegenüber den größeren 8-Ringen $(\text{R}_2\text{GeO})_4$ bzw. den undefinierten Polymeren $(\text{R}_2\text{GeO})_n$ stabiler und lassen sich aus diesen durch Sublimation oder Destillation im Fein- bis Hochvakuum gewinnen⁵⁴⁻⁵⁸⁾:



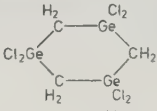
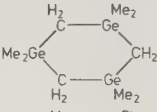
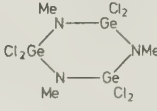
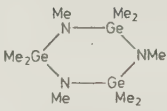
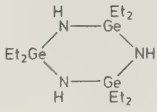
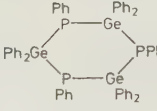
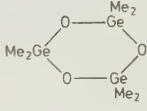
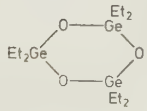
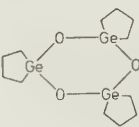
Bei der Reaktion von Tetra-n-butylgerman mit Schwefel findet eine Ge-C-Bindungsspaltung statt, und man erhält das Hexabutyltrigermatrithiacyclohexan (XII)⁵⁹⁾.



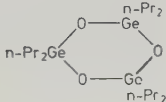
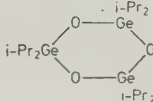
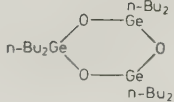
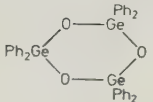
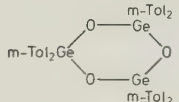
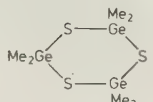
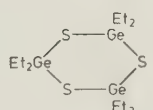
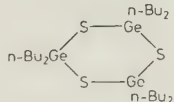
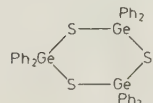
Von einem Germylen ausgehend gelangt man ebenfalls zum Germanium-Schwefel-6-Ring (XIII)^{60,61)}:



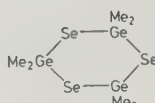
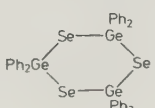
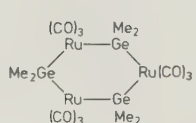
Tabelle 4: Sechsgliedrige Germaniumheterocyclen mit Ge/X=1

Summenformel	Struktur	Ausgangssubstanzen	Zitat
$C_3H_6Cl_6Ge_3$		CH_2Cl_2 , Ge/Cu	62
$C_9H_{24}Ge_3$		$(Cl_2GeCH_2)_3$, MeMgI	62
$C_3H_9Cl_6Ge_3N_3$		MeNH ₂ , GeCl ₄	63
$C_9H_{27}Ge_3N_3$		Me ₂ GeCl ₂ , MeNH ₂	64
$C_{12}H_{33}Ge_3N_3$		Et ₂ GeBr ₂ , NH ₃ , Na	56,65,66
$C_{54}H_{45}Ge_3P_3$		Ph ₂ GeCl ₂ , K ₂ PPh	33
$C_6H_{18}Ge_3O_3$		(Me ₂ GeO) ₄ , Δ	54,55
$C_{12}H_{30}Ge_3O_3$		(Et ₂ GeO) _n , Δ	56,57,61
$C_{12}H_{24}Ge_3O_3$		 GeH ₂ , O ₂	53

Fortsetzung Tabelle 4:

$C_{18}H_{42}Ge_3O_3$		$n-Pr_2GeF_2, NaOH, H_2O$	67
$C_{18}H_{42}Ge_3O_3$		$i-Pr_2GeF_2, NaOH, H_2O$	68
$C_{24}H_{54}Ge_3O_3$		$n-Bu_2GeF_2, NaOH, H_2O$	34,69
$C_{36}H_{30}Ge_3O_3$		$Ph_2GeCl_2, (CH_3)_2CO, NaOH, H_2O$	58,70,71 23,
$C_{42}H_{42}Ge_3O_3$		$m-Tol_2Hg, GeI_2, (als Nebenprod.)$	41,42
$C_6H_{18}Ge_3S_3$		Me_2GeCl_2, H_2S	72,73,74
$C_{12}H_{30}Ge_3S_3$		$Et_2Ge \cdot NEt_3, C_2H_4S$	60,61
$C_{24}H_{54}Ge_3S_3$		$n-Bu_4Ge, S_8$	59
$C_{36}H_{30}Ge_3S_3$		$Ph_2GeBr_2, Na_2S, C_6H_5COCl,$	44

Fortsetzung Tabelle 4:

$C_6H_{18}Ge_3Se_3$		Me_2GeCl_2, Na_2Se	75,76,77
$C_{36}H_{30}Ge_3Se_3$		Ph_2GeCl_2, Et_3N, H_2S	78
$C_{15}H_{18}Ge_3O_9Ru$		$Ru_3(CO)_{12}, Me_3GeH, \Delta$	79

1.1.3.3 8-Ringe

Bei den achtgliedrigen Germaniumheterocyclen mit $Ge/X=1$ sind bisher nur solche bekannt, die Sauerstoff als Heteroatom enthalten. Sie wurden analog zu den oben beschriebenen 4- und 6-Ringen überwiegend durch Hydrolyse von Diorganylgermaniumdichlorid im alkalischen Medium dargestellt. Der phenylsubstituierte 8-Ring ist unter anderem durch Kochen am Rückfluß des polymeren $(Ph_2GeO)_2$ in Eisessig darstellbar⁵⁸⁾ (XIV):

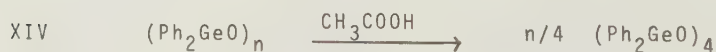
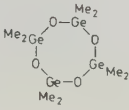
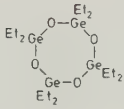
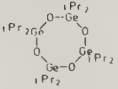
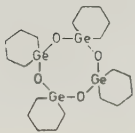
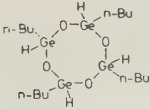
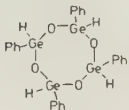
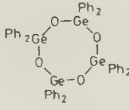
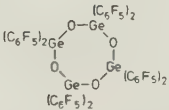
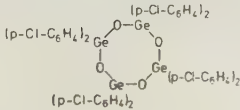


Tabelle 5 enthält eine Auflistung der bisher synthetisierten Octaorganyltetragermatetraoxacyclooctane.

Tabelle 5: Achtgliedrige Germaniumheterocyclen mit Ge/X=1

Summenformel	Struktur	Ausgangssubstanzen	Zitat
$C_8H_{24}Ge_4O_4$		Me_2GeCl_2 , $NaOH, H_2O$	54,55,73, 74,80,81, 82
$C_{16}H_{40}Ge_4O_4$		$Et_2Ge(OCOCH_3)_2$, H_2O, CH_3COOH	83
$C_{24}H_{52}Ge_4O_4$		$GeCl_4, i-PrMgCl$, H_2O	8
$C_{20}H_{40}Ge_4O_4$		$CyclohexylGeH_2, O_2$	53
$C_{16}H_{40}Ge_4O_4$		$n-BuHGeCl_2$, NH_4OH, H_2O	84
$C_{24}H_{24}Ge_4O_4$		$PhHGeCl_2$, NH_4OH, H_2O	85
$C_{48}H_{40}Ge_4O_4$		$(Ph_2GeO)_n, CH_3COOH$	58,70, 8, 71
$C_{48}F_{40}Ge_4O_4$		$(C_6F_5)_2GeBr_2, H_2O$	86
$C_{48}H_{32}Cl_{18}Ge_4O_4$		$(p-Cl-C_6H_4)_2GeI_2$, $NaOH, H_2O$	42

Im $(C_6F_5)_2Ge_3Bi_2Pt(Ph_3)_2$ ist ein Ge_2Bi_2 -4-Ring mit alternierender Atomfolge ausgehend von den Bi-Atomen durch zwei Atome (Ge und Pt) überbrückt. Am Germanium werden im gefalteten 4-Ring Winkel von fast 100° , am Wismut von etwa 70° gefunden⁴⁷⁾.

Die Struktur des μ -Carbonyl-bis- μ -diphenylgermanium-bis(tricarbonyleisens) entspricht der des bereits oben beschriebenen ebenfalls von ELDER⁵¹⁾ untersuchten Tri- μ -dimethylgermanium-bis(tricarbonyleisens), wobei eine Diorganylgermylgruppe durch eine überbrückende Carbonylgruppe ersetzt ist.

Ein weiterer Germanium-Eisen-Heterocyclus wurde von HUBER⁸⁹⁾ röntgenographisch untersucht. Das Bis-(eisentetracarbonyl-diäthylgermanium) besitzt einen planaren 4-Ring mit Symmetriezentrum und 2-zähliger Achse durch die beiden Germaniumatome. Die Koordination am Germanium ist angenähert tetraedrisch und am Eisen oktaedrisch.

Die von ZIEGLER und WEISS⁹⁰⁾ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse des Tris-(methylimino-dichlorgermaniums) ergab für den Germanium-Stickstoff-6-Ring eine fast planare Anordnung mit intracyclischen Bindungswinkeln am Germanium von 114.4° und am Stickstoff von 126.3° .

Ein weiterer 6-gliedriger Germaniumheterocyclus wurde von JACOBSEN⁷⁾ in seiner Dissertation beschrieben. Seine Röntgenstrukturanalyse des Hexaphenyltrigermatriselenacyclohexans zeigt, daß der Germanium-Selen-6-Ring eine verzerrte Wannenkonformation besitzt. Das Tri- μ -(dimethylgermanium)-tris(tricarbonylruthenium) besitzt eigentlich keine Sechsringstruktur. Es läßt sich besser durch einen von den Rutheniumatomen gebildeten 3-Ring, dessen Ru-Ru-Bindungen jeweils von einer Dimethylgermylgruppe überbrückt werden, beschreiben. Die Ru-Ru-Abstände betragen 292.6 pm und die Ge-Ru-Abstände 249.1 pm. Das Molekül besitzt die Symmetrie $\bar{6}m2$ ⁹¹⁾.

1.1.5 Verbindungen mit germaniumheterocyclischen Molekülfragmenten

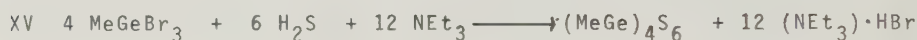
Einige in der Literatur beschriebene Verbindungen besitzen nur in Molekülfragmenten die Struktur eines Germaniumheterocyclus, andere sind nicht den allgemeinen Formeln A, B, C, D und E zuzuordnen und sollen deshalb getrennt abgehandelt werden.

BAUDLER et al.⁹²⁾ konnten einen Germanium-Phosphor-4-Ring mit einer

Ge-Ge-Bindung synthetisieren. Die Verbindung enthält, wie die Röntgenstruktur von TEBBE et al.^{93,94)} zeigt, einen nicht planaren 4-Ping mit Transsubstitution am Phosphor.

Durch Reaktion von Phenyltrichlorgerman mit Na_3P entsteht ein heptameres Phenylgermylphosphin, für das SCHUMANN und BENDA eine Käfigstruktur aus miteinander verknüpften Ge_2P_2 -4-Ringen und Ge_3P_3 -6-Ringen vorschlagen⁹⁵⁾.

MOEDRITZER konnte durch Einleiten von H_2S in eine Methyltribromgermanlösung in Anwesenheit einer Base Tetra-(methylgermanium)-hexasulfid gewinnen⁹⁶⁾:



Die von ihm vorgeschlagene Adamantanstruktur wurde in der Röntgenstrukturanalyse von BENNO und FRITCHIE⁹⁷⁾ bestätigt.

Für das aus Schwefel und Pentafluorphenylgerman darstellbare Tetrakis-(pentafluorphenylgermanium)-hexasulfid nehmen BOCHKAREV et al.⁴⁸⁾ die gleiche Struktur an.

Analog zu Gleichung XV stellten MÖLLER et al.⁹⁸⁾ aus Phenyltrichlorgerman, H_2S und Pyridin das Tetra-(phenylgermanium)-hexasulfid her. Auf Grund der Schwingungsspektren wird ebenfalls eine Adamantanstruktur vorgeschlagen.

Das homologe Tetra-(phenylgermanium)-hexaseleenid konnte nach dem gleichen Darstellungsprinzip von JACOBSEN⁷⁸⁾ aus Phenyltrichlorgerman, H_2Se und Triäthylamin synthetisiert werden. Nach der Röntgenstrukturanalyse ist auch diese Verbindung adamantanartig aufgebaut.

1.2 Aufgabenstellung

Germaniumreiche Heterocyclen wurden bisher in der Literatur kaum beschrieben. Auch von der Strukturchemie von Germaniumhetero- und -homocyclen ist wenig bekannt.

Schwerpunkte der vorliegenden Arbeit sind deshalb:

1. Synthese von germaniumreichen Heterocyclen ($\text{Ge:X}=4$)
2. Strukturanalytische Untersuchungen von Germaniumhomo- und Heterocyclen

Es werden insbesondere die Syntheseveruche von Octaphenyloxatetragermacyclopentan-analogen Verbindungen beschrieben, bei denen der Sauerstoff durch andere Heteroringatome ersetzt ist.

Zur Charakterisierung und Strukturaufklärung der Germaniumhomo- und -heterocyclen werden folgende Methoden angewandt:

- a) Thermische Analyse (DSC-Messungen, temperaturabhängige Pulveraufnahmen)
- b) Massenspektrometrie
- c) Schwingungsspektroskopie (IR, FIR, RAMAN)
- d) ^{13}C -kernmagnetische Resonanzspektroskopie
- e) Röntgenstrukturanalyse (Einkristalle)

Die Strukturdiskussion der untersuchten Verbindungen soll unter den besonderen Aspekten der Ge-Ge-Bindung, der Ge-X-Bindungen, der Ringkonformation, der Verdrehung der Phenylgruppen (Propellerkonzept von MISLOW⁹⁹) und der Packung im Kristallgitter geführt werden. Schließlich sollen die röntgenographisch gefundenen Strukturdaten mit den Ergebnissen der spektroskopischen Analyse verglichen werden.

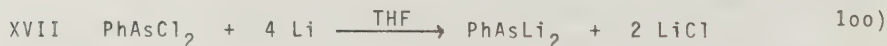
2 Darstellung und chemisches Verhalten der untersuchten Substanzen

2.1 Ausgangsprodukte

Das Ausgangsprodukt für die Darstellung von perphenylierten Germaniumhomocyclen ist das Diphenyldichlorgerman, das durch mehrstufige Symproportionierungsreaktionen aus GeCl_4 und GePh_4 ^{11,12,19)} oder durch Umsetzung von $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ mit HCl ⁷⁰⁾ erhalten wird. Bei der Synthese der fünfgliedrigen Heterocyclen mit vier phenylsubstituierten Germaniumringatomen dient das 1,4-Diiodoctaphenyltetragerman als Edukt. Es wird nach NEUMANN und KOHLEIN^{11,12)} durch Ringspaltung von Octaphenylcyclotetragerman (Darstellung siehe Kapitel 2.2) mit Iod in benzolischer Lösung gewonnen:



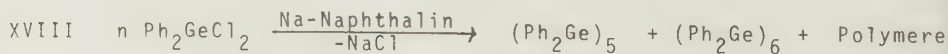
Daneben muß für die Darstellung von Nonaphenyltetragermaarsacyclopentan das Phenyldilithiumarsan hergestellt werden. Es ist nach folgender Reaktionsgleichung bei tiefen Temperaturen zugänglich:



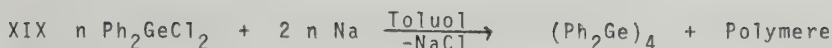
Für die Synthese der sechs- und achthgliedrigen Heterocyclen waren zum einen wiederum Diphenyldichlorgerman und zum anderen Natriumhydrogentellurid darzustellen. Letzteres wird durch Reaktion von Natriumborarat mit elementarem Tellur in Ethanol¹⁰¹⁾ gewonnen. Dabei ist wichtig, daß im Ethanol noch geringe Mengen an Wasser vorhanden sind, da sonst keine Reaktion stattfindet¹⁰²⁾.

2.2 Germaniumhomocyclen

Die drei in Kapitel 1.1 beschriebenen perphenylierten Germaniumhomocyclen sind, wie die Reaktionsgleichungen XVIII und XIX zeigen, durch Umsetzung von Diphenyldichlorgerman mit Naphthalin-natrium bzw. mit fein suspendiertem Natrium erhältlich.



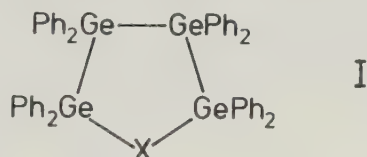
Die Darstellung des 5- und 6-Ringes ist ausführlich in Zitat 9,10, 11,12 und 19 beschrieben und soll hier nicht weiter behandelt werden.



Außer der hier beschriebenen Reaktion zum Octaphenylcyclotetragerman führt noch das in Reaktionsgleichung III beschriebene Verfahren zu dieser Verbindung. Beide Wege ergeben das Produkt in einer sehr geringen Ausbeute. Führt man die Reaktion so durch, wie sie von NEUMANN und KOHLEIN^{9,10,11,12)} beschrieben wurde, dann erhält man Ausbeuten zwischen 0 und 20%. Durch eine Optimierung der Versuchsbedingungen konnten bis zu 31,5% Ausbeute an reinem Octaphenylcyclotetragerman erhalten werden (exakte Versuchsbedingungen siehe Kapitel 7.1.2).

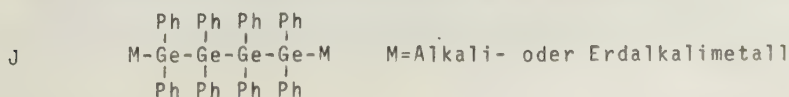
2.3 Fünfgliedrige Germaniumcyclen mit einem Heteroatom

Das Octaphenyltetragermanoxacyclopentan ist als Stammsubstanz der Verbindungsreihe mit der allgemeinen Formel I zu betrachten.



Es entsteht durch Hydrolyse von 1,4-Diiodoctaphenyltetragerman gemäß Gleichung V^{11,12)}.

Die übrigen Vertreter dieser Reihe wurden bisher noch nicht beschrieben. Im folgenden sollen Syntheseveruche von Verbindungen des Typs I mit den Heteroatomen S, Se, Te und As beschrieben werden. Die Ausgangssubstanz ist dabei stets das 1,4-Diiodoctaphenyltetragerman. Versuche, eine andere viergliedrige Germaniumkette mit reaktionsfähigen Endgruppen in genügender Menge darzustellen, mißlingen. Setzt man beispielsweise das 1,4-Diiodoctaphenyltetragerman mit Alkali- oder Erdalkalimetallen um, so erhält man als Hauptprodukt nicht die Verbindung vom Typ J, sondern durch Ge-Ge-Bindungsspaltung und Verknüpfung kleinerer Ge-Kettenbruchstücke den fünfgliedrigen Germaniumhomocyclus. Die Hydrierung mit LiAlH_4 führt nur in einer 11%igen Ausbeute zum Octaphenyltetragerman¹²⁾. Auch durch LiAlH_4 wird die Ge-Ge-Bindung offensichtlich gespalten, was für das Hexaphenyldigerman bereits nachgewiesen wurde¹⁰³⁾.



Den Ringschluß zum Octaphenyltetragermathiacyclopentan erreicht man auf zwei Wegen, sowohl durch Abspaltung von NaI bei der Reaktion von 1,4-Diiodoctaphenyltetragerman mit Na₂S, als auch von HI bei der Reaktion mit H₂S in Anwesenheit einer Base entsteht der gewünschte 5-Ring (XX) in guten Ausbeuten. Wie das Octaphenyltetragermaoxacyclopentan, so ist auch das Schwefelhomologe eine an der Luft stabile farblose, kristalline Substanz.

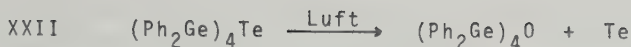


Der entsprechende Germanium-Selen-Heterocyclus entsteht bei der Reaktion von trockenem, O₂-freiem H₂Se mit dem 1,4-Diiodtetragerman in Anwesenheit einer Base. Das farblose kristalline Octaphenyltetragermaselenacyclopentan ist bei Zimmertemperatur an der Luft stabil. Oberhalb 100°C tritt langsame Zersetzung ein. Sind bei der Reaktion Sauerstoff und Wasser nicht vollständig ausgeschlossen, so entstehen als Nebenprodukte Germanium-Sauerstoffverbindungen, die durch Ge-Ge-Bindungsspaltung bis zum Octaphenyltetragermatetraoxacyclooctan führen können.

Die Beständigkeit der Organometallchalkogenverbindungen der 4.Hauptgruppe gegenüber Sauerstoff und Wasser nimmt mit dem Atomgewicht des Chalkogens ab und mit dem des 4.Hauptgruppenelementes zu (104, 105, 106). Der fünfgliedrige Germanium-Tellur-Heterocyclus müßte demnach die empfindlichste Verbindung in der hier betrachteten Reihe sein. Eine Synthese sollte deshalb nur in völlig sauerstoff- und wasserfreier Atmosphäre möglich sein. Zur Darstellung des phenylsubstituierten Telluratetragermacyclopentans läßt man eine alkoholische Lösung von NaHTe mit einer benzolischen Lösung von 1,4-Diiodoctaphenyltetragerman reagieren:

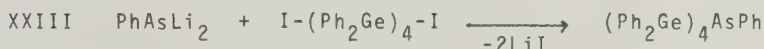


Nach Abtrennung der festen Nebenprodukte (NaI, Te) können aus der Reaktionslösung farblose nadelförmige Kristalle isoliert werden. Es handelt sich dabei um eine Substanz, die extrem luftempfindlich unter Abscheidung von elementarem Tellur und Octaphenylloxatetragermacyclopentan (XXII) reagiert. Beim Erwärmen unter Argon tritt ab 50°C ebenfalls Zersetzung unter Tellurbildung ein. Der spektroskopische Nachweis konnte nicht geführt werden, da sich das Reaktionsprodukt nicht unzersetzt präparieren ließ.



Die Bildung des Octaphenyltetragermacyclopentans als Zersetzungsprodukt macht jedoch wahrscheinlich, daß es sich bei dem entstandenen Produkt um die gewünschte Verbindung handelt.

Bei der Reaktion von Phenyldilithiumarsan mit dem Diiodtetragerman findet der Ringschluß zum Nonaphenyltetragermaarsacyclopentan statt (XXIII). Die Verbindung kristallisiert in strahligen Kristallbüscheln aus und zersetzt sich an der Luft unter Dunkelfärbung und Bildung von Octaphenyltetragermaoxacyclopentan. Nach längerem Stehen an der Luft entsteht Octaphenyltetragermatetraoxacyclooctan als Zersetzungsprodukt.

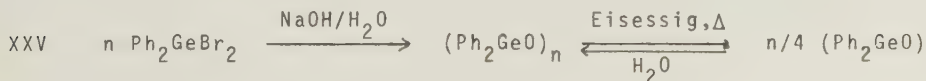


2.4 Sechs- und achtgliedrige Germaniumheterocyclen

Die Darstellungsverfahren für Hexaphenyltrigermatrioxacyclohexan und Octaphenyltetragermatetraoxacyclooctan wurden bereits in Kapitel 1.1.3.2 zitiert^{23,58,70,71,8)}. Erstere Verbindung ist nach GLOCKLING et al.²³⁾ durch vorsichtige alkalische Hydrolyse von Diphenyldichlorgerman in einer stark verdünnten acetonischen Lösung zu erhalten:



Für die Darstellung des Octaphenyltetragermatetraoxacyclooctan empfiehlt sich der Weg über die säurekatalysierte Umwandlung des Polymeren $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$, daß ebenfalls durch alkalische Hydrolyse des Ph_2GeCl_2 bzw. Ph_2GeBr_2 zugänglich ist:

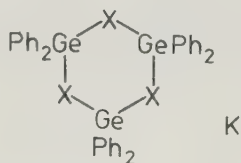


Die von METLESICS und ZEISS⁵⁸⁾ beschriebene Arbeitsvorschrift erwies sich als nicht reproduzierbar. Sie wurde dahingehend abgeändert, daß der 8-Ring nicht durch geringe Mengen Wasser aus der Essigsäurelösung gefällt, was eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes zum Ausgangsprodukt hin bewirkt, sondern durch

Abdestillieren der Essigsäure im wasserfreien Vakuum fast quantitativ erhalten wird.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit für das Hexaphenyltrigermatritoxacyclohexan bietet die Vakuumdestillation des 8-Ringes bzw. des Polymeren $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$. Hierauf wird bei der Diskussion des thermischen Verhaltens in Kapitel 3 noch näher eingegangen.

Die beiden nächsten Vertreter der Verbindungsreihe K sind in der Literatur ausführlich beschrieben^{44, 78)}.



$\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$

Das letzte Glied mit $\text{X} = \text{Te}$ ist bisher nicht bekannt.

Bei der Reaktion von Diphenyldichlorgerman mit einer alkoholischen Lösung von Natriumhydrogentellurid entsteht das Hexaphenyltrigermatritelluracyclohexan in gelben sechseckigen Kristallen. An der Luft zersetzt es sich unter Abscheidung von elementarem Tellur. In Lösung erfolgt die Zersetzung innerhalb weniger Minuten; im Feststoff beginnt eine sichtbare Zersetzung erst nach 1 bis 2 Stunden.

3 Thermoanalytische Untersuchungen

Perphenylierte Polygermane zeigen häufig ein interessantes thermisches Verhalten, und einige treten in einer Vielzahl von verschiedenen Kristallmodifikationen auf. Vom Hexaphenyldigerman existieren bei Raumtemperatur drei^{107,108)}, vom Dodecaphenylcyclohexagerman vier Modifikationen^{19,109)}, zum Teil mit Kristallbenzol bzw. -toluol. Oberhalb von 248°C liegt Octaphenyltrigerman plastisch kristallin vor¹¹⁰⁾.

Die thermischen Eigenschaften der dargestellten Verbindungen wurden mit Hilfe von DSC-Messungen^{§)}, Thermogravimetrie, DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen, sowie temperaturabhängigen GUINIER-Aufnahmen bestimmt.

3.1 Thermisches Verhalten der Germaniumhomocyclen

Octaphenylcyclotetragerman konnte bisher nur in einer monoklinen Modifikation isoliert werden. Die bei der Einkristallzüchtung anfallenden Kristalle zeigen keinen Schmelzpunkt und beginnen ab 285°C unter Zersetzung zu sublimieren. Das Produkt von KRAUS und BROWN zeigte einen Schmelzpunkt von 294-295°C⁶⁾, das von NEUMANN und KÖHLEIN je nach Meßmethode einen von 238-239°C (KÖFLER-Block), bzw. von 260-270°C (im Röhrchen)^{11,12)}. Diese Schmelzpunkte wurden offensichtlich durch bei der Darstellung mitanfallendes Hexaphenyldigerman (Smp. 344-345°C¹⁰⁷⁾) beeinflusst, wobei KRAUS und BROWN Hexaphenyldigerman und NEUMANN und KÖHLEIN den 4-Ring als überwiegendes Produkt vermessen haben.

Vom Decaphenylcyclopentagerman konnten sechs Modifikationen charakterisiert werden. Tabelle 6 gibt eine Aufstellung dieser Modifikationen.

§) DSC : Differential Scanning Calorimetry

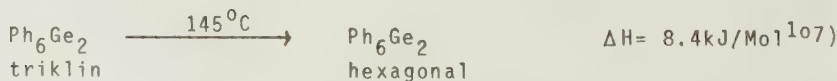
Tabelle 6: Modifikationen des Decaphenylcyclopentagermans

	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ (210°C)	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot$ 1 Benzol	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot$ 3 Benzol	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot$ 1 Cyclopentan
Lösungsmittel	Benzylalkohol	Ethanol/PE	-	Benzol/Ether	Benzol	Cyclopentan
Kristallklasse	triklin	monoklin	tetragonal	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$	$P2_1/n$	-	$C2/c$	$\bar{P}1$	$P2_1/c$

Der Gehalt an Kristallbenzol und -cyclopentan wurde thermogravimetrisch bestimmt ($(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot 1$ Benzol: Gewichtsabnahme bei 70°C gem. 5,9%, ber. 6,4%; $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot 1$ Cyclopentan: Gewichtsabnahme bei 72°C gem. 5,8%, ber. 5,5%). Vom $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot 3$ Benzol lag nicht genügend Substanz für eine thermogravimetrische Messung vor. Der Kristallbenzolgehalt konnte auf Grund von Voluminabetrachtungen (siehe Kapitel 5.2) und Vergleich mit der isostrukturellen Siliciumverbindung ¹¹¹⁾ bestimmt werden.

Die kristallographische Charakterisierung der Modifikationen wurde bis auf die tetragonale an Einkristallen vorgenommen und ist in Kapitel 5 beschrieben.

Das Entstehen der unterschiedlichen Kristallformen ist in erster Linie von der Wahl des Lösungsmittels abhängig. Bei der Abgabe des Kristallbenzols aus $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot 1$ Benzol und des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot 3$ Benzol entsteht, wie Pulveraufnahmen zeigen, das triklin $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$. Aus $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot 1$ Cyclopentan wird beim Ausheizen bis 100°C das monokline $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ gebildet. DSC-Messungen am triklinen und am monoklinen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ zeigen beide bei 190°C bzw. 191°C eine Phasenumwandlung. Die Umwandlungsenthalpien liegen mit 24.7 (2) kJ/Mol bzw. 26.0 (2) kJ/Mol erheblich über denjenigen, die normalerweise für Modifikationsumwandlungen bei metallorganischen Verbindungen beobachtet werden, z.B.:



Unter dem Schmelzpunktmikroskop werden die Kristalle ab 185°C opak und klaren bei 190°C wieder auf. Durch gekreuzte Polarisatoren

zeigen die Kristalle weiterhin Hell- und Dunkelstellung, so daß das Vorliegen einer Schmelze auszuschließen ist. Mit einer Nadel lassen sie sich reversibel verformen.

Beobachtet man die Phasenumwandlung mit Hilfe einer kontinuierlich aufheizenden GUINIER-Kamera, so stellt man eine starke Reduzierung der Linienanzahl von ca. 55 auf 10 fest. Dies bedeutet eine Erhöhung der Symmetrie im Kristallsystem. Eine Indizierung der 10 Reflexe gelingt im tetragonalen System:

$$\begin{aligned}a &= 2025 \text{ (4) pm} \\b &= 2025 \text{ (4) pm} \\c &= 2638 \text{ (6) pm} \\V &= 10823 \cdot 10^6 \text{ pm}^3 \\Z &= 8\end{aligned}$$

Die indizierten Reflexe zeigen das Vorliegen einer P-Zelle, ermöglichen jedoch keine weitere Raumgruppennaussage.

Die Eigenschaften der tetragonalen Modifikation lassen sich nur durch das Vorliegen einer plastisch kristallinen Phase erklären, wobei die Moleküle mit ihrem Schwerpunkt auf bestimmten Gitterplätzen sitzen, dort jedoch entweder statistisch fehlgeordnet sind oder starke Torsionen oder Rotationen ausführen¹¹²⁾. Plastisch kristalline Phasen sind immer dann wahrscheinlich, wenn Moleküle eine annähernd kugelförmige oder rotationsellipsoide Gestalt haben. Dies ist der Fall bei tetraedrisch koordinierten MX_4 -Verbindungen (M =Element der 4. HG; $\text{X}=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Halogen}$ usw.)¹¹²⁾, und auch bei einigen der bisher untersuchten perphenylierten Polygermanen geht eine rotationsellipsoide Gestalt einher mit dem Auftreten von plastisch kristallinen Phasen (Ph_8Ge_3 ¹¹⁰⁾, (Ph_2Ge)₆).

Wie die Röntgenstrukturanalyse des Decaphenylcyclopentagermans (siehe Kapitel 5) zeigt, läßt sich das Molekül als ein Rotationsellipsoid beschreiben, dessen Hauptachsen $A \approx 1400$ pm und $B \approx 1200$ pm betragen.

In Abbildung 2 ist eine mögliche Anordnung der Molekülschwerpunkte in der tetragonalen P-Zelle dargestellt. In jedem Quadranten der Elementarzelle befinden sich zwei Moleküle übereinander im Abstand $z=0.5$; in gegenüberliegenden Quadranten liegen diese Moleküle in gleicher z -Höhe, in benachbarten Quadranten um $z=0.25$ verschoben. Die Moleküle sind dadurch gepackt nach Art einer tetragonalen I-Zell

mit einer Koordination von $KZ=8+2 (+4)$: die acht nächsten Nachbarmoleküle koordinieren in Form eines tetragonalen Quaders (Abstand 1210 pm), über dessen beiden Quadratflächen zwei Moleküle (Abstand 1319 pm) angeordnet sind; vier weitere Moleküle (Abstand 1432 pm) liegen über den Rechteckflächen.

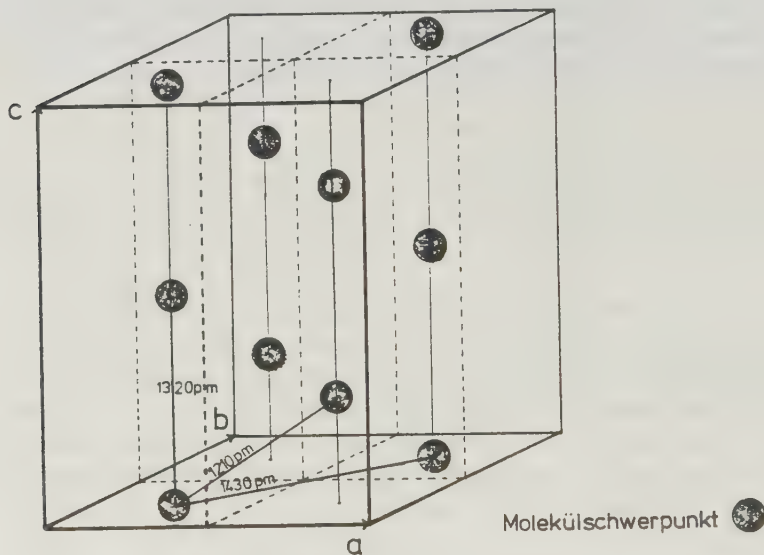


Abbildung 2: Modell für eine Anordnung der $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ -Moleküle in der plastisch kristallinen Phase

Eine alternative Anordnungsmöglichkeit, in der vier Moleküle in gleicher *z*-Höhe liegen, ist aus Packungsgründen unwahrscheinlich, da der Abstand zweier Molekülzentren mit 1012 pm in der *a-b*-Ebene ein gegenseitiges Durchdringen der Moleküle bedeuten würde. Im abgebildeten Modell beträgt der Abstand 1432 pm in der *a-b*-Ebene und 1319 pm in *c*-Richtung, wobei sich die Molekülsphären nur leicht durchdringen (Zahnradmodell). Dies ist mit dem Modell der statistischen Fehlordnung oder dem Modell der synchronen Molekültorsionen in der plastisch kristallinen Phase vereinbar, dagegen nicht mit dem Rotationsmodell.

Das Strukturmodell läßt sich unter Berücksichtigung der vorhandenen Reflexe mit den Raumgruppen $P4_12_12$ (Nr.92) ($P4_32_12$ (Nr.96)) und bei einer Verschiebung der *z*-Koordinaten um $-1/8$ auch mit den Raum-

gruppen $P4_122$ (Nr.91) ($P4_322$ (Nr.95)), $P\bar{4}2c$ (Nr.112) und $P\bar{4}2_1c$ (Nr.114) vereinbaren.

Das plastisch kristalline $(Ph_2Ge)_5$ wandelt sich beim Abkühlen in das triklinen $(Ph_2Ge)_5$ um. Das Phasenübergangsschema in Abbildung 3 gibt einen Überblick über den Zusammenhang zwischen den Modifikationen des Decaphenylcyclopentagermans.

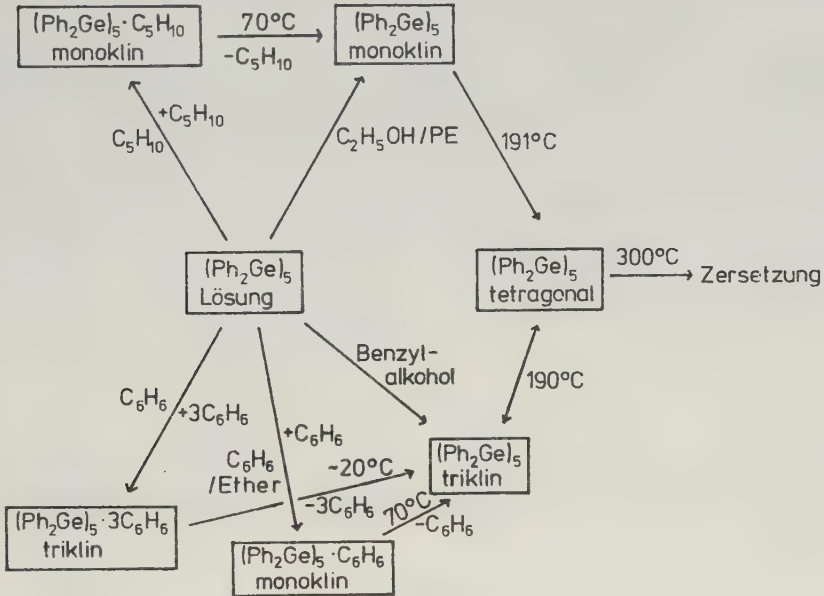


Abbildung 3: Phasenübergangsschema des Decaphenylcyclopentagermans

3.2 Thermisches Verhalten der fünfgliedrigen Germaniumheterocyclen

In der Reihe der $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$ -Verbindungen wurde nicht die Vielzahl von Modifikationen wie bei den Germaniumhomocyclen beobachtet. Eine Aufstellung aller gefundenen Modifikationen findet sich in Tabelle 7.

Tabelle 7: Modifikationen in der Verbindungsreihe $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$
(X=O,S,Se)[§]

Verbindung	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$
Modifikation	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$
Lösungsmittel	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	C_5H_{10}	THF	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	C_5H_{10}
Kristallklasse	orthorhombisch	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{C}2\text{cm}$, $\text{Cmc}2_1$ oder Cmcm	$\text{C}2/\text{c}$	$\text{C}2/\text{c}$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{C}2/\text{c}$

Von den thermisch instabilen Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Te}$ und $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{AsPh}$ wurden bis auf den Zersetzungspunkt keine weiteren thermoanalytischen Daten bestimmt.

Das Octaphenylloxatetragermacyclopentane kristallisiert in drei Modifikationen. Aus Ethanol entsteht orthorhombisches $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$, aus Cyclopentan monoklines $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$ (thermogravimetrisch 6.4%, berechnet 6.7% Gewichtsabnahme) und aus THF monoklines $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (thermogravimetrisch 6.8%, berechnet 7.2% Gewichtsabnahme). Bei der Abgabe des Kristallcyclopentans bei 87°C bzw. des Kristalltetrahydrofurans bei 95°C entsteht das orthorhombische $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$. Dieses zeigt im DSC-Diagramm keine weitere Phasenumwandlung bis zum Schmelzpunkt von 220°C (Lit.: 206-208°C¹¹). Die Schmelzenthalpie beträgt 35.5 (2) kJ/Mol.

Octaphenylthiatetragermacyclopentane kristallisiert nur in einer triklinen Modifikation. Bis zum Schmelzpunkt von 179°C findet keine Phasenumwandlung statt. Als Schmelzenthalpie wurden 33.9 (2) kJ/Mol gemessen. Auch vom Selenhomologen existiert nur

§) C_5H_{10} = Cyclopentan, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ = Tetrahydrofuran

eine kristalline Phase. Am Schmelzpunkt von 189°C ist bereits eine deutliche Zersetzung zu beobachten, weshalb der gemessene Schmelzenthalpiewert von 44 kJ/Mol stark verfälscht ist.

3.3 Thermisches Verhalten der sechs- und achtgliedrigen Germaniumheterocyclen

Von den Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ und $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3$ konnten nur die sauerstoffhaltigen Heterocyclen thermoanalytisch untersucht werden, da das Hexaphenyltritelluratrigermacyclohexan, das mit drei Cyclopentanmolekülen auskristallisiert (Voluminabetrachtungen in Kapitel 5.2), schon bei Zimmertemperatur sich langsam unter Abscheidung von elementarem Tellur und Abgabe von Cyclopentan zersetzt.

Die in Tabelle 8 aufgelisteten Modifikationen der untersuchten Verbindungen wurden erhalten.

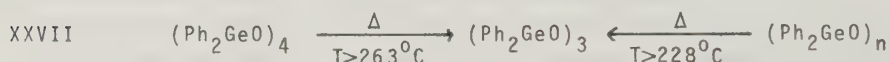
Tabelle 8: Modifikationen der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{GeO})_x$ ($x=3,4$ und n) und $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3$

	$(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$	$(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$	$(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$	$(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$	$(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_{10}$
Lösungsmittel	Aceton	Ethanol	Benzol/PE	wässriges NaOH	Cyclopentan
Kristallklasse	monoklin	monoklin	monoklin	-	trigonal
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	-	$R\bar{3}$, $R32$, $R3m$, $R\bar{3}m$

Vom Hexaphenyltrioxatrigermacyclohexan existiert nur die monokline Modifikation, die aus Aceton und anderen organischen Lösungsmitteln erhalten wird. Sie ist bis zum Schmelzpunkt von 149°C (Lit.: 149°C⁵⁸) stabil. Die Schmelzenthalpie beträgt 42 (1) kJ/Mol.

Octaphenyltetraoxatetragermacyclooctan kristallisiert aus Ethanol als monoklines $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ und aus Benzol/Petrolether als monoklines $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$. Die Benzolabgabe aus dem $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_6\text{H}_6$ erfolgt nach der thermogravimetrischen Messung ab 72°C sehr langsam und ab 102°C schnell (Gewichtsabnahme gem. 3.4%, ber. 3.8%). Bei der Abgabe entsteht laut Pulverdiagramm das monokline $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$,

das bis zum Schmelzpunkt von 218°C (Lit.: $215\text{--}218^{\circ}\text{C}$ ⁵⁸⁾) stabil ist. Die Schmelzenthalpie beträgt 34 (1) kJ/Mol . Beim weiteren Aufheizen zeigt das DSC-Diagramm ab 263°C starke unregelmäßige Schwankungen. Hier beginnt offensichtlich die von METLESICS und ZEISS ⁵⁸⁾ beim Vakuumdestillieren bei 300°C von $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ und $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ beobachtete Umwandlung in $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ (XXVII) (vergleiche hierzu auch die Massenspektren von $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ und $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ in Kapitel 4.1).



Im DSC-Diagramm vom polymeren $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ beginnen analoge Schwankungen bereits bei 228°C . Bei weiterer Temperaturerhöhung bis 330°C kann auch unter dem Schmelzpunktmikroskop kein scharfer Schmelzpunkt, wie von METLESICS und ZEISS ($295\text{--}298^{\circ}\text{C}$) ⁵⁸⁾ angegeben, beobachtet werden. Pulveraufnahmen des polymeren $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ zeigen, daß es in einer kristallinen Form vorliegt. Versuche, größere Kristalle für weitere röntgenographische Untersuchungen zu züchten, mißlingen.

3.4 Vergleich des thermischen Verhaltens der untersuchten Verbindungen

In Tabelle 9 sind die thermischen Eigenschaften perphenylierter Polygermane gegenübergestellt. Die aufgelisteten Verbindungen sind bis auf das $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ thermisch recht stabil. Auffällig ist die Existenz von zahlreichen Modifikationen und von plastisch kristallinen Phasen beim Decaphenylcyclopentagerman und beim Dodecaphenylcyclohexagerman.

Bei den heterocyclischen Verbindungen wurde keine plastisch kristalline Phase gefunden. Sicherlich ist für die Ausbildung solcher Phasen nicht nur eine kugelförmige oder rotationsellipsoide Molekülgestalt, sondern auch das Fehlen eines elektrischen Dipolmomentes Vorbedingung. Vergleicht man die Umwandlungsenthalpien miteinander, so liegen diejenigen für den Übergang kristallin $\rightarrow$ plastisch kristallin nicht im Bereich derjenigen für den Übergang kristallin $\rightarrow$ kristallin, sondern im Bereich der Schmelzenthalpien der perphenylierten Polygermane. Noch deutlicher wird dieser Sachverhalt beim Vergleich der Umwandlungs- und Schmelzentropien.

Tabelle 9: Thermische Eigenschaften perphenylierter Polygermane

Nr. Verbindung	Modifikation	Phasen- umwandlung	T(°C)	ΔH(kJ/Mol)	ΔS(J/Mol K)
1 (Ph ₃ Ge) ₂	(Ph ₃ Ge) ₂ triklin	1→2	145	8.4	20
2	(Ph ₃ Ge) ₂ hexagonal	2→g 2→f1	210 345		
3	(Ph ₃ Ge) ₂ ·2C ₆ H ₆ rhomboedrisch	3→2C ₆ H ₆ →2	50		
4 (Ph ₂ Ge) ₄	(Ph ₂ Ge) ₄ monoklin	4→g (Zers.)	285		
5 (Ph ₂ Ge) ₅	(Ph ₂ Ge) ₅ triklin	5→7	190	24.7	53
6	(Ph ₂ Ge) ₅ monoklin	6→7	191	26.0	56
7	(Ph ₂ Ge) ₅ tetragonal (plast.kristallin)	7→zers.	300		
8	(Ph ₂ Ge) ₅ ·1C ₆ H ₆ monoklin	8→C ₆ H ₆ →5	70		
9	(Ph ₂ Ge) ₅ ·3C ₆ H ₆ triklin	9→3C ₆ H ₆ →5	~20		
10	(Ph ₂ Ge) ₅ ·1C ₅ H ₁₀ monoklin	10→C ₅ H ₁₀ →6	70		
11 (Ph ₂ Ge) ₆	(Ph ₂ Ge) ₆ 5)	11→12	346	32.5	52.5
12	(Ph ₂ Ge) ₆ 5) (plast. kristallin)	12→zers.	450		
13	(Ph ₂ Ge) ₆ ·2C ₆ H ₆ monoklin	13→2C ₆ H ₆ →11	69		
14	(Ph ₂ Ge) ₆ ·7C ₆ H ₆ triklin	14→7C ₆ H ₆ →11	25		
15	(Ph ₂ Ge) ₆ ·2·C ₆ H ₅ CH ₃ monoklin	15→2C ₆ H ₅ →11	77		
16 (Ph ₂ Ge) ₄ O	(Ph ₂ Ge) ₄ O orthorhombisch	16→f1	220	35.5	72.0
17	(Ph ₂ Ge) ₄ O·1C ₅ H ₁₀ monoklin	17→C ₅ H ₁₀ →16	87		
18	(Ph ₂ Ge) ₄ O·C ₄ H ₈ O monoklin	18→C ₄ H ₈ O→16	95		
19 (Ph ₂ Ge) ₄ S	(Ph ₂ Ge) ₄ S triklin	19→f1	179	33.9	75.0
20 (Ph ₂ Ge) ₄ Se	(Ph ₂ Ge) ₄ Se monoklin	20→f1 (Zers.)	189	(44)	(95.2)
21 (Ph ₂ GeO) ₃	(Ph ₂ GeO) ₃ monoklin	21→f1	149	42	99.5
22 (Ph ₂ GeO) ₄	(Ph ₂ GeO) ₄ monoklin	22→f1	218	34	64.4
		22→f1→21f1	263		
23	(Ph ₂ GeO) ₄ ·1/2C ₆ H ₆ monoklin	23→1/2C ₆ H ₆ →22	(72)102		
24 (Ph ₂ GeO) _n	(Ph ₂ GeO) _n 5)	24→21	228		

5) Kristallklasse noch unbekannt

4 Spektroskopische Untersuchungen

4.1 Massenspektren

Massenspektroskopische Untersuchungen eignen sich besonders gut zur Identifizierung von Polygermanen, da Germanium eine charakteristische Isotopenverteilung zeigt¹¹³⁾ und dadurch die Zuordnung der gefundenen Peaks in den meisten Fällen eindeutig zu bestimmen ist. In den Massenspektren sind stets die Fragmentschwerpunkte (nach Intensität gewichtetes, mittleres, gerundetes $\overline{m/e}^S$) angegeben.

4.1.1 Massenspektren der Germaniumhomocyclen

Die Massenspektren der Germaniumhomocyclen sind bereits ausführlich in Ref.19,114,115, beschrieben und werden hier nur kurz, insbesondere zum Vergleich mit denjenigen der Germaniumheterocyclen aufgeführt.

Tabelle 10 enthält die Kationen der Massenspektren von Octaphenylcyclotetragerman $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$, Decaphenylcyclopentagerman $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ und Dodecaphenylcyclohexagerman $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$.

Tabelle 10: Massenspektren der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ und $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$

Fragmentkation	relative Signalthöhe (Lit. 114)			mittleres m/e
	(Ph ₂ Ge) ₆	(Ph ₂ Ge) ₅	(Ph ₂ Ge) ₄	
	70eV, 380°C	70eV, 240°C	25eV(70eV)	
			220°C	
Ph ₁₂ Ge ₆ ⁺	1(3)	-	-	1361
Ph ₁₁ Ge ₆ ⁺	-(1.5)	-	-	1284
Ph ₁₀ Ge ₆ ⁺	3(3)	-	-	1207
Ph ₁₀ Ge ₅ ⁺	5(4)	6(12)	-	1134
Ph ₉ Ge ₅ ⁺	3(12)	-(2)	-	1057
Ph ₈ Ge ₅ ⁺	12(41)	-(1.5)	-	980
Ph ₈ Ge ₄ ⁺	2(3)	2(4)	44(21)	903
Ph ₇ Ge ₄ ⁺	2(3)	3(6)	-(1)	830
Ph ₆ Ge ₄ ⁺	6(16)	24(71)	7(16)	753
Ph ₆ Ge ₃ ⁺	4(5)	-(3)	7(5)	680
Ph ₅ Ge ₃ ⁺	4(4)	3(5)	7(4)	603
Ph ₅ Ge ₂ ⁺	7(10)	6(14)	16(10)	531
Ph ₄ Ge ₂ ⁺	3(5)	2(5)	4(5)	454
Ph ₃ Ge ₂ ⁺	16(12)	10(15)	9(1.5)	377
Ph ₃ Ge ₁ ⁺	100(100)	100(100)	100(10)	304
Ph ₂ Ge ⁺	18(22)	11(11)	5(80)	227
PhGe ⁺	68(64)	61(71)	9(100)	150

$$S) \quad \overline{m/e} = \frac{\sum_{n=1}^N [I_n \cdot (m/e)_n]}{\sum_{n=1}^N I_n} \quad \begin{array}{l} I_n: \text{relative Intensität des n. Peaks} \\ (m/e)_n: \text{Massenzahl des n. Peaks} \end{array}$$

Die Fragmentintensitäten sind sehr stark von den Meßbedingungen abhängig. KOHLEIN und NEUMANN maßen alle ihre Spektren bei einer Ionisationsenergie von 70eV und einer Temperatur der Ionenquelle von 220-250°C. Dementsprechend zeigen die Spektren des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$ und des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ eine recht gute Übereinstimmung. Beim $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ unterscheiden sich die Spektren besonders in den Intensitäten des Molekülpeaks und den Peaks mit $\overline{m/e} \leq 304$. Die Messung von KOHLEIN und NEUMANN hat einen wesentlich niedrigeren Molekülpeak, als die mit einer Ionisierungsenergie von 25eV durchgeführte. Als 100%-Peak tritt bei KOHLEIN und NEUMANN im Gegensatz zu den übrigen Germaniumhomocyclen und auch zur entsprechenden Siliciumverbindung¹¹⁴) nicht das Ph_3Ge^+ -Fragment auf, sondern das PhGe^+ -Teilchen. Die Verdampfungstemperatur im Massenspektrometer ist mit 220°C um 65°C niedriger als die Zersetzungstemperatur des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$. Diese unterschiedlichen Ergebnisse und das im vorhergehenden Kapitel besprochene thermische Verhalten sprechen gegen eine von DE RIDDER und NOLTES¹¹⁵ in Erwägung gezogene thermische Zersetzung der $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ -Probe im Massenspektrometer, statt dessen für die von KOHLEIN und NEUMANN postulierte Fragmentierung des Moleküls durch Elektronenstoßionisation.

4.1.2 Massenspektren der fünfgliedrigen Germaniumcyclen mit einem Heteroatom

Die Massenspektren der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ und $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ sind in Tabelle 11 wiedergegeben. $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Te}$ ließ sich nicht unzersetzt präparieren; es konnte nur ein mit $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$ völlig identisches Spektrum erhalten werden.

Tabelle 11: Massenspektren der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$ X=(O,S und Se)

Fragmentkation	$\overline{m/e}$ (relative Signalthöhe)		
X=O,S oder Se	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$ 25eV, 190°C	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ 25eV, 185°C	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ 25eV, 185°C
$\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{X}^+$	923(25)	939(100)	986(100)
$\text{Ge}_4\text{-Einheit}^+$	-	745(49)	-
$\text{Ph}_5\text{Ge}_3\text{X}^+$	620(100)	636(11)	683(9)
Ph_5Ge_2^+	531(19)	531(77)	531(21)
Ph_4Ge_2^+	-	454(47)	454(36)
$\text{Ph}_3\text{Ge}_2\text{X}^+$	393(4)	-	-
Ph_3Ge^+	304(84)	304(41)	304(7)
Ph_2Ge^+	227(2)	227(12)	227(4)
Ph-Ph^+	154(3)	154(6)	154(2)
PhGe^+	150(7)	150(4)	150(1)
C_6H_6^+	78(12)	78(21)	78(16)

Die Zuordnung der Fragmentkationen erfolgte durch Vergleich der beobachteten mit der gerechneten Isotopenverteilung (Programm PEEKS¹¹⁶). Die Isotopenverteilung beim Schwefel hat keine große Auswirkung auf das Isotopenmuster der Peaks, da Schwefel ein Hauptisotop mit 95%iger Häufigkeit besitzt. Dagegen zeigt das Selen wieder eine ausgeprägte Verteilung mit fünf häufigen (>5%) Isotopen¹¹³.

Abbildung 4 zeigt am Beispiel des Molekülpeaks der Schwefelverbindung die gute Übereinstimmung zwischen simuliertem und gemessenem Spektrum.

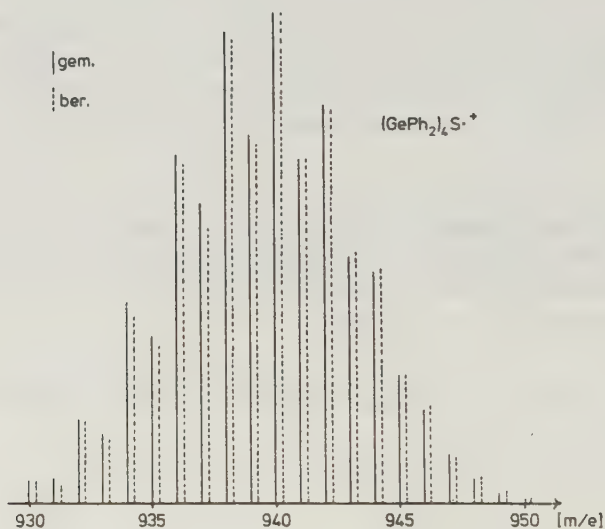


Abbildung 4: Gemessene und berechnete Isotopenverteilung des Molekülpeaks von $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$

Wie die Gegenüberstellung zeigt, treten bei allen drei Heterocyclen etwa die gleichen Molekülfragmente auf. Die Molekülpeaks der Schwefel- und der Selenverbindung sind die stärksten Peaks im jeweiligen Spektrum. Bei der Sauerstoffverbindung hat das um eine Ph_3Ge -Einheit leichtere Fragment $\text{Ph}_5\text{Ge}_3\text{X}^+$ die höchste Intensität, während die entsprechenden Peaks des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ und des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ relativ schwach sind. Entsprechend hat das Ph_3Ge^+ -Bruchstück bei diesen beiden Verbindungen auch eine wesentlich niedrigere Inten-

sität als bei der Sauerstoffverbindung.

Eine analoge Korrelation zwischen den Ionen $\text{Ph}_3\text{Ge}_2\text{X}^+$ ($=\text{M}^+-\text{Ph}_5\text{Ge}_2$) und Ph_5Ge_2^+ besteht nicht.

Die Stabilität der $\text{Ph}_{2n-1}\text{Ge}_n\text{X}^+$ -Kationen nimmt mit fallender Germaniumkettenlänge und mit dem Übergang vom Sauerstoff zu den höheren Chalkogenatomen ab. Das Auftreten von Ph_3Ge^+ - und Ph_5Ge_2^+ -Teilchen ist auf eine Phenylgruppenwanderung bei der Fragmentierung zurückzuführen (XXVIII).

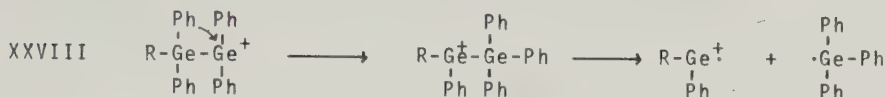


Tabelle 12 zeigt die im Massenspektrum vom $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{AsPh}$ auftretenden Fragmente.

Tabelle 12: Massenspektrum des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{AsPh}$ (35eV, 210°C)

Fragmentation	$\text{Ph}_9\text{Ge}_4\text{As}^+$	$\text{Ph}_8\text{Ge}_4\text{As}^+$	$\text{Ph}_8\text{Ge}_4\cdot^+$	$\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{As}^+$	$\text{Ph}_6\text{Ge}_4\cdot^+$
$\overline{m/e}$ (rel. Intensität)	1059(5)	982(2)	903(5)	755(11)	753(7)
Fragmentation	$\text{Ph}_6\text{Ge}_3\cdot^+$	Ph_5Ge_3^+	Ph_5Ge_2^+	$\text{Ph}_4\text{Ge}_2\cdot^+$	Ph_3Ge_2^+
$\overline{m/e}$ (rel. Intensität)	680(7)	603(5)	531(35)	454(11)	377(27)
Fragmentation	Ph_3Ge^+	Ph_2GeAs^+	Ph_2As^+	$\text{Ph}_2\text{Ge}\cdot^+$	$\text{Ph}_2\cdot^+$
$\overline{m/e}$ (rel. Intensität)	304(100)	302(8)	229(8)	227(15)	154(7)
Fragmentation	$\text{PhAs}\cdot^+$	PhGe^+	$\text{C}_6\text{H}_6\cdot^+$		
$\overline{m/e}$ (rel. Intensität)	152(21)	149(22)	78(11)		

Trotz der relativ geringen Intensität kann der Molekülpeak, wie Abbildung 5 zeigt, eindeutig zugeordnet werden.

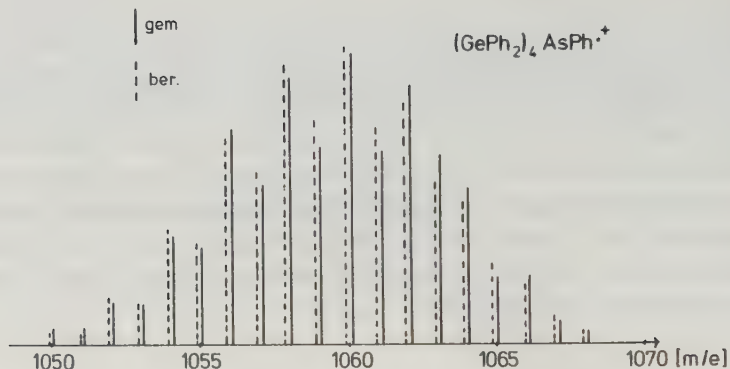


Abbildung 5: Gemessene und berechnete Isotopenverteilung des Molekülpeaks von $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{AsPh}$.

Die Zuordnung der übrigen Peaks erfolgte ebenfalls durch Vergleich von berechneter und gemessener Isotopenverteilung. Lediglich das Fragment mit dem mittleren $\overline{m/e} = 982$ konnte wegen seiner geringen Intensität nicht durch Vergleich mit der Rechnung identifiziert werden. Seine Summenformel wurde aus dem Abstand zu den beiden Nachbarpeaks abgeleitet. Bei einigen Fragmenten überlagern sich die Isotopenmuster teilweise. Die relativen Intensitäten der Fragmente lassen sich aus den Randpeaks bestimmen. Die Identifizierung erfolgte dann durch Subtraktion eines berechneten Fragmentes von dem überlagerten Peak. Entspricht die Differenz einer berechneten Isotopenverteilung eines anderen angenommenen Fragmentes, so sind die beiden Bruchstücke richtig zugeordnet.

Auch beim Arsenheterocyclus findet bei der Fragmentierung Phenylgruppenwanderung statt, und zwar nicht nur von einem Germaniumatom zum anderen, sondern, wie das Auftreten des Ph_2As^+ -Fragmentes zeigt, auch vom Germanium- zum Arsenatom.

Insgesamt gleicht das Massenspektrum mehr denen der Homocyclen, als denen der Heterocyclen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$). Dies ist auf die etwa gleichgroßen Bindungsenergien der Ge-Ge- und der Ge-As-Bindung zurückzuführen. Nach PAULING¹¹⁷⁾ sollte bei Bindungen zwischen zwei unterschiedlichen Atomen, die sich in ihrer Elektronegativität kaum unterscheiden ($x_{\text{Ge}} = 1.8$, $x_{\text{As}} = 2.0$), die Bindungsenergie in erster Näherung gleich dem arithmetischen Mittel der Bindungsenergien der jeweils gleichen Atome sein:

$$D(\text{As-Ge}) \approx \frac{D(\text{As-As}) + D(\text{Ge-Ge})}{2} = \frac{134 + 157^{\text{§)}}}{2} \text{ kJ/Mol} = 146 \text{ kJ/Mol}$$

Die Ge-Chalkogen-Bindungsenergien liegen in einem wesentlich höheren Bereich, da erstens die X-X-Bindungsenergien (X=O,S,Se) größer sind und zweitens auf Grund des größeren Elektronegativitätsunterschiedes ($\Delta x_{(\text{Ge},\text{O})}=1.7$, $\Delta x_{(\text{Ge},\text{S})}=0.7$, $\Delta x_{(\text{Ge},\text{Se})}=0.6^{117)}$) der ionische Anteil an der Bindungsenergie nicht mehr zu vernachlässigen ist.

4.1.3 Massenspektren der sechs- und achthgliedrigen Germanium-heterocyclen

Die Massenspektren der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ und $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3$ sind in Tabelle 13 gegenübergestellt. Die Zuordnung erfolgte wieder durch Vergleich von gemessener und berechneter Isotopenverteilung. Tellur hat ebenso wie das Germanium ein charakteristisches Isotopenmuster¹¹³⁾.

Im Massenspektrum des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ beobachtet man einen sehr intensiven Molekülpeak (67%). Phenylgruppenwanderung findet nicht nur zum Nachbaratom (Sauerstoff), sondern auch zum übernächsten Atom (Germanium) statt, wie das Auftreten der Fragmente $\text{Ph}_5\text{Ge}_2\text{X}^+$, Ph_3GeX^+ , Ph_3Ge^+ und PhX^+ zeigt.

Die von GLOCKLING und HOUSTON²³⁾ beobachteten metastabilen Peaks im Spektrum des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ wurden nicht beobachtet. Ebenfalls von GLOCKLING et al.⁸⁾ wurde das Massenspektrum vom $(i\text{-Pr}_2\text{GeO})_3$ beschrieben. Wie beim $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ ist darin das $(\text{M-R})^+$ -Fragment (R=i-Pr,Ph) der 100%-Peak. Ansonsten lassen sich die beiden Spektren nicht vergleichen, da beim $(i\text{-Pr}_2\text{GeO})_3$ die Fragmentierung des organischen Restes am Germaniumatom dominiert.

Die Massenspektren des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ und des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ sind unterhalb des $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{X}^+$ -Peaks fast identisch mit dem des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$. Auf Grund seiner geringen thermischen Stabilität fehlen beim $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ Fragmentkationen mit Ge_nO_n -Einheiten mit $n>4$ (siehe Kapitel 3.3). Bei steigender Verdampfungstemperatur wächst die Intensität des $\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{O}_3^+$ -Kations stärker als die des $\text{Ph}_7\text{Ge}_4\text{O}_4^+$, so daß bei der

§) D(X-Y): Bindungsenergie der X-Y-Bindung

Die Werte für $D(\text{As-As})$ und $D(\text{Ge-Ge})$ wurden aus Ref. 117 übernommen. Bindungsenergien anderer Autoren (z.B. M.L.HUGGINS, J.Am.Chem.Soc. 75, 4123 (1953)) liefern qualitativ die gleiche Aussage.

Verdampfung das Polymere hauptsächlich in den 6-Ring und in geringem Maße in den entsprechenden 8-Ring übergeht ($\text{Ph}_7\text{Ge}_4\text{O}_4$ 7%, $(\text{Ph}_6\text{Ge}_4\text{O}_4$ 1%).

Dagegen geht das $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$, wie das Auftreten des intensiven $(\text{M-Ph})^+$ -Fragmentes zeigt, unzersetzt in die Dampfphase über, was auf die höhere thermische Stabilität (siehe Kapitel 3.3) und die niedrigere Verdampfungstemperatur zurückzuführen ist. Der Molekülpeak wird beim $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ nicht beobachtet.

Bei dem $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3$ tritt der Molekülpeak mit einer sehr geringen Intensität auf und kann deshalb nicht mittels Isotopenmustervergleich identifiziert werden. Phenylgruppenwanderung findet nur von einem Germaniumatom zum anderen statt. Das PhTe^+ -Fragment fehlt.

Vergleicht man die Massenspektren des Germanium-Sauerstoff- und des sechsgliedrigen Germanium-Tellur-Heterocyclus miteinander, so ergeben sich größere Unterschiede in der Fragmentierung. Die Addition der Intensitäten der Fragmentkationen, die Ge_3X_3 -Einheiten enthalten, ergibt für das $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ einen Anteil von 54% dieser Ionen am Gesamtionenstrom und für das $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3$ einen von nur 0.5%.

Tabelle 13: Massenspektren der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ und $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3$

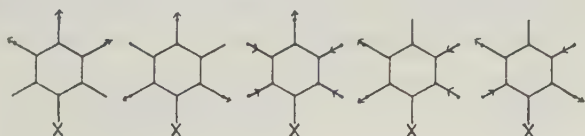
Fragmentkation	mittleres $\overline{m/e}$ (relative Signalthöhe)			
X=O bzw. Te	$(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ 35eV, 180°C	$(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ 35eV, 190°C	$(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ 35eV, 220°C	$(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3$ 30eV, 185°C
$\text{Ph}_7\text{Ge}_4\text{X}_4^+$	-	894(99)	894(4)	-
$\text{Ph}_6\text{Ge}_4\text{X}_4^+$	-	817(38)	817(1)	-
$\text{Ph}_6\text{Ge}_4\text{X}_3^+$	-	801(6)	-	-
$\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{X}_3^+$	728(67)	728(50)	728(65)	1063(1)
$\text{Ph}_6\text{Ge}_3\text{X}_2^+$	-	-	-	936(3)
$\text{Ph}_5\text{Ge}_3\text{X}_3^+$	651(100)	651(72)	651(95)	-
$\text{Ph}_5\text{Ge}_3\text{X}_2^+$	635(12)	635(9)	635(9)	-
$\text{Ph}_4\text{Ge}_3\text{X}_3^+$	574(77)	574(100)	574(100)	-
$\text{Ph}_4\text{Ge}_3\text{X}_2^+$	-	558 [§]	558 [§]	-
$\text{Ph}_5\text{Ge}_2\text{X}^+$	547(1)	547(1)	-	658(11)
$\text{Ph}_4\text{Ge}_2\text{X}_3^+$	-	-	-	836(2)
$\text{Ph}_3\text{Ge}_3\text{X}_3^+$	497(11)	497(9)	497(12)	-
$\text{Ph}_4\text{Ge}_2\text{X}_2^+$	486(3)	486(2)	486(3)	709(100)
$\text{Ph}_4\text{Ge}_2\text{X}^+$	-	470(6)	-	581(3)
$\text{Ph}_3\text{Ge}_2\text{X}_2^+$	408(14)	408(16)	408(16)	632(3)
$\text{Ph}_2\text{Ge}_2\text{X}_2^+$	-	331(3)	331(5)	-
Ph_3GeX^+	319(12)	319(9)	319(21)	-
Ph_3Ge^+	304(31)	304(37)	304(34)	304(37)
Ph_2GeX^+	243(12)	243(9)	243(12)	354(2)
Ph_2Ge^+	227(27)	227(7)	227(15)	227(4)
Ph_2^+	154(9)	154(3)	154(6)	154(1)
PhGe^+	150(20)	150(8)	150(13)	150(12)
PhX^+	93(40)	93(3)	93(6)	-
C_6H_6^+	78(33)	78(6)	78(13)	78(6)

§) wurde als doppelt ionisierter Peak bei $m/e=279$ registriert

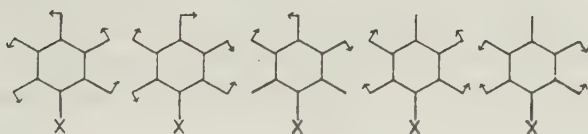
4.2 Schwingungsspektren

In den Schwingungsspektren perphenylierter Polygermane findet man Phenylgruppenschwingungen über den gesamten Spektralbereich von 100 bis 3200 cm^{-1} . Eine möglichst vollständige Zuordnung und nachfolgende Eliminierung dieser Schwingungen ist notwendig, um Aussagen über die Schwingungen des übrigen Molekülgerüsts machen zu können. Den in der Literatur beschriebenen Zuordnungen der Schwingungsspektren phenylsubstituierter Germaniumverbindungen liegt die klassische Arbeit von WHIFFEN¹¹⁸⁾ zugrunde, deren Aussagen von SCHMIDT et al.¹¹⁹⁾ weiter verfeinert wurden. Danach können die 30 Schwingungen eines monosubstituierten Benzols grob in drei Gruppen unterteilt werden (Abbildung 6):

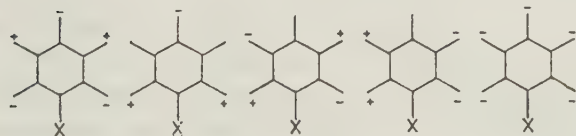
- 15 Schwingungen unter wesentlicher Beteiligung der H-Atome
- 9 Schwingungen unter wesentlicher Beteiligung nur des C_6 -Ring-Gerüsts
- 6 Schwingungen unter gleichzeitiger Beteiligung des Substituenten und des C_6 -Ring-Gerüsts.



5 $\nu(\text{C-H})$ Valenzschwingungen

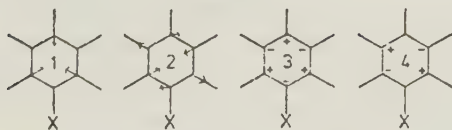


5 $\beta(\text{C-H})$ in-plane-Deformationsschwingungen

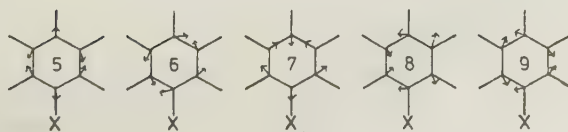


5 $\gamma(\text{C-H})$ out-of-plane-Deformationsschwingungen

6a)



- 1: C_6 -Ring-Pulsation
- 2: $\alpha\text{-C}_6$ -quadrant-bending
- 3: $\varphi\text{-C}_6$ -sextant-bending
- 4: $\psi\text{-C}_6$ -quadrant-bending
- 5: $\nu\text{-C}_6$ -quadrant-stretching
- 6: $\nu\text{-C}_6$ -quadrant-stretching
- 7: $\nu\text{-C}_6$ -semicircle-stretching
- 8: $\nu\text{-C}_6$ -semicircle-stretching
- 9: $\nu\text{-C}_6$ -sextant-stretching



6b)

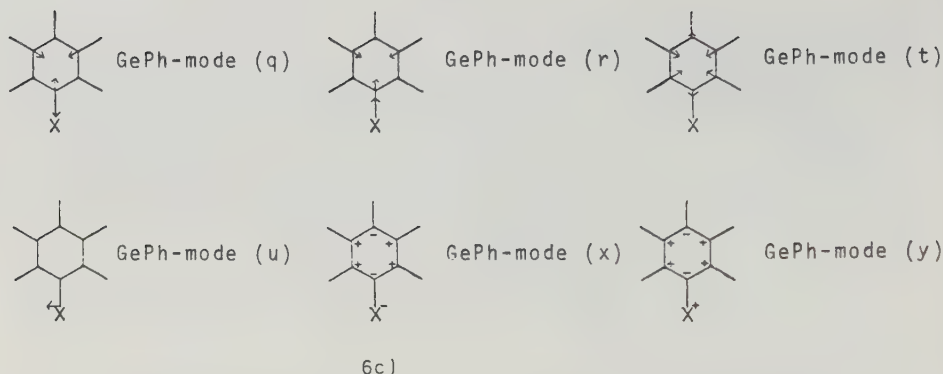


Abbildung 6: Phenylgruppenschwingungen nach WHIFFEN¹¹⁸⁾ und SCHMIDT et al.¹¹⁹⁾, a) unter wesentlicher Beteiligung der H-Atome, b) unter wesentlicher Beteiligung nur der C-Atome, c) unter Beteiligung des C₆-Ring-Gerüsts und des Substituenten X.

Für Ringverbindungen wie die homo- und heterocyclischen Germaniumverbindungen lassen sich Bereiche, in denen die Valenzschwingungen zu erwarten sind, in Abhängigkeit vom Bindungswinkel berechnen¹²⁰⁾:

$$\nu_{s(+),as(-)} = 1303 \sqrt{F \cdot (1 + \cos \alpha) \cdot 1/M + 1/M}$$

M = Atomgewicht
 F = Kraftkonstante
 α = Bindungswinkel
 $\nu_{s,as}$ = Valenzschwingung

Die in der Literatur beschriebenen Ge-Ge-Kraftkonstanten von Polygermanen liegen zwischen 1.34 und 1.59 mdyn/Å¹²¹⁾. Daraus resultieren die in Abbildung 7 dargestellten Bereiche für symmetrische und asymmetrische Ge-Ge-Valenzschwingungen.

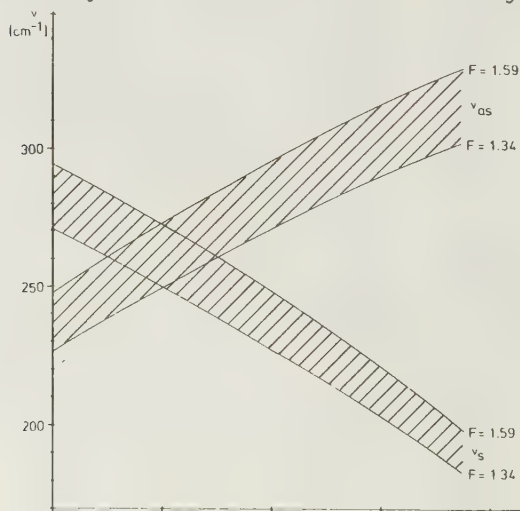


Abbildung 7: Symmetrische und asymmetrische Ge-Ge-Valenzschwingungen in Abhängigkeit vom Bindungswinkel im Kraftkonstantenbereich $F=1.34-1.59$ mdyn/Å.

Von phenylsubstituierten Polygermanen wurden bisher nur die Schwingungsspektren vom Hexaphenyldigerman^{107,123,124}), Octaphenyltrigerman¹¹⁰), 2,2-Dimethylhexaphenyltrigerman¹¹⁰), 1,4-Dijodoctaphenyltetragerman¹¹⁰) und Dodecaphenylcyclohexagerman¹⁹) ausführlich diskutiert. Weitere Artikel, in denen vGe-Ge-Schwingungsfrequenzen beschrieben wurden, werden am Ende des Kapitels in einer vergleichenden Übersicht aufgeführt.

Da die Schwingungsspektren der phenylsubstituierten Polygermane alle sehr ähnlich aussehen, wird auf eine zeichnerische Darstellung verzichtet. In Kapitel 7.3.2 sind exemplarisch die Spektren des Octaphenylcyclotetragermans abgebildet.

4.2.1 Schwingungsspektren der Germaniumhomocyclen

In Tabelle 14 sind die zugeordneten IR- und RAMAN-Spektren des Octaphenylcyclotetragermans, des Decaphenylcyclopentagermans und des Dodecaphenylcyclohexagermans einander gegenüber gestellt.

Tabelle 14: Zugeordnete IR- und RAMAN-Spektren der Germaniumhomocyclen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_{4,5,6}$

Frequenzen der Schwingungsübergänge $[\text{cm}^{-1}]$ (rel. Intensität) ^{§)}						
Zuordnung	$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$		$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$		$(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
$\varphi(\text{Ge}_n)$	[143 w, br					138 (1)
	155 vw, sh	154 (10)		150 (9)		
$\alpha(\text{Ge}_n)$	177 w	175 (1)				176 (1)
GePh-mode (x)		186 (1)		185 (4)	181 w	184 (1)
	192 w	201 (4)	198 w	201 (4)		192 (1)
					204 w	
				223 (0)	226 w	225 (3)
$\nu_s(\text{Ge}_n)$				236 (3)		
	234 w	246 (3)	247 m	249 (1)	245 m	242 (1)
GePh-mode (u)	254 s	254 (1)	256 m		256 m	
		259 (1)	260 sh	267 (2)	260 sh	269 (1)
		283 (3)				
$\nu(\text{Ge}_n)$		289 (3)				

§) Bezeichnung der rel. Intensitäten: IR: v sehr, w schwach, s stark, m mittel, sh Schulter, br breit

RAMAN: Skala von oo (sehr, sehr niedrig) bis 10 (Höchste Intensität)

Nomenklatur der Schwingungsformen nach Ref. 118, 122: ν =Valenzschwingung, β =in-plane-, γ =out-of-plane-Deformationen, α =in-plane-, φ =out-of-plane-Ringdeformationen, GePh-mode substituentenabhängige Phenylgerüstschwingungen, Komb.=Kombinations- oder Oberschwingung

Fortsetzung Tabelle 14

$v_{as}(Ge_n)_n$			302 m-w	304 (o)	306 m	306 (1)
GePh-mode (t)	[306 s 318 (2)			314 (3)	324 m	323 (2)
	[329 m 332 (2,5)			331 (2)	332 w	336 (1)
$\varphi(C_6)$	[384 m					
quadrant-bending		398 (o)				394 (1)
	[457 vs 463 (1)		459 m	463 (o)	459 m	450 (o)
GePh-mode (y)			463 sh			465 (o)
			471 sh		475 sh	
	[508 w					
Komb.	[563 w,br					
				605 (o)		
$\alpha(C_R)$ quadrant-bending	622 w 620 (2,5)	617 w	619 (3)	618 w	618 (1)	
GePh-mode (r)	671 w-m 668 (3)	669 sh	664 (4)	668 w	662 (2)	
$\varphi(C_6)$ sextant-bending	700 vs 702 (1)	697 vs	700 (o)	698 vs	702 (o)	
$\gamma(C-H)$	733 vs		742 (o)	732 vs	738 (o)	
		786 w	784 (oo)			
Komb.	[825 vw					
	[848 w,br 855 (o)	847 m,br	848 (o)	846 w	853 (o)	
$\gamma(C-H)$	[910 w 913 (1)	907 vw	912 (1)	910 w	914 (o)	
	[967 w			968 w		
	[983 w,sh 986 (o)		988 (1)	984 w	986 (1)	
C_6 -Ring-Pulsation	997 s 1000 (1o)	997 s	1000 (1o)	1000 s	999 (1o)	
	[1023 s 1027 (3)	1021 s	1023 (4)	1022 s	1023 (2)	
$\beta(C-H)$	[1062 w-m	1061 w				
GePh-mode (q)	1079 s 1080 (4)	1077 s	1079 (3)	1076 s	1081 (1)	
Komb.		1099 w				
	[1156 w-m 1159 (1,5)	1154 m	1156 (2)	1153 m	1156 (1)	
$\beta(C-H)$	[1183 m 1188 (2)	1185 m	1188 (2)	1186 m	1184 (1)	
	[1260 w-m 1267 (oo)	1257 m		1258 m		
Komb.	1298 m	1292 m		1298 m		
$v(C_6)$						
sextant-stretching	1339 w-m 1334 (o)	1325 m	1333 (1)	1329 m	1336 (o)	
Komb.	1374 w			1373 w		
$v(C_6)$	[1428 vs 1434 (1)	1425 vs	1430 (1)	1427 vs	1429 (o)	
semicircle-stretching	[1478 s 1483 (o)	1475 s	1480 (o)	1497 s	1481 (o)	
$v(C_6)$	[1569 (1)	1570 m	1566 (1)		1569 (1)	
quadrant-stretching	[1576 s 1582 (6)		1578 (6)	1585 m	1578 (2)	
	[1640 w	1620 w		1630 w		
	[1750 vw					
	[1817 vw	1800 w		1800 w		
Komb.	[1880 w	1870 w				
	[1895 w					
	[1960 w	1940 w				
	[2920 w	2900 w				
			2952 (o)			
$v(C-H)$		2980 sh	2992 (o)			
	[3060 s 3046 (3)	3020 s	3052 (5)	3050 s	3040 (1)	
	[3075 vw,sh	3030 sh			3055(o)	

Für die Zuordnung der Ge_n -Valenzschwingungen mit Hilfe der Kurven in Abbildung 7 wurden für $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ 90° , für $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ 105° und für $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$ 113° als mittlere Bindungswinkel (Röntgenstrukturanalysen Kapitel 5.3) angenommen. In Übereinstimmung damit bleiben nach Abzug der Phenylgruppenschwingungen beim $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ und $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$ im Bereich von 200 bis 240 cm^{-1} die symmetrischen und 300 bis 310 cm^{-1} die asymmetrischen Ge_n -Valenzschwingungen übrig. Beim Vierring findet man für die Ge_4 -Valenzschwingungen zwei dicht beieinander liegende Banden um 286 cm^{-1} .

Die Übergänge bei 175 cm^{-1} lassen sich als "in-plane"-Deformationen interpretieren, bei denen die Germaniumatome hauptsächlich parallel zur mittleren Ringebene schwingen. Die Banden bei 140 bis 160 cm^{-1} kann man als "out-of-plane"-Deformationen mit überwiegend senkrecht zur mittleren Ringebene schwingenden Germaniumatomen auffassen.

Die Zuordnung der Kombinations- und Oberschwingungen kann wegen der zu berücksichtigenden Anharmonizitätsunschärfe und der mehrfachen Kombinationsmöglichkeiten nicht eindeutig erfolgen. Grob läßt sich sagen, daß Übergänge zwischen 500 und 800 cm^{-1} durch Kombination von Ge_n -Valenz- und Deformationsschwingungen und niederfrequenten substituentenabhängigen Phenylgerüstschwingungen, zwischen 1600 und 2000 cm^{-1} durch Kombination von in- und out-of-plane-(C-H)-Deformationsschwingungen entstehen.

4.2.2 Schwingungsspektren der fünfgliedrigen Germaniumheterocyclen

Tabelle 15 zeigt für $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ und $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ die im Bereich von 100 bis 3500 cm^{-1} gefundenen IR- und RAMAN-Übergänge. Die Zuordnung der Phenylgruppenschwingungen erfolgte analog zu den Germaniumhomocyclen.

Nach Eliminierung der Phenylschwingungen verbleiben einige intensive Übergänge, die den 9 Schwingungen des 5-Ringes Ge_4X zugeordnet werden können. Im Falle der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$ und $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ sind deutlich je eine asymmetrische und symmetrische Valenzschwingung der isolierten Gruppe Ge-O-Ge und Ge-S-Ge erkennbar, während für das $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ nur Gesamtschwingungen im 5-Ring Ge_4Se auftreten. Zwei Bereiche für asymmetrische (out-of-phase) und symmetrische (in-phase) Valenzschwingungen der Ge_4 -Einheit (bzw. Ge_4Se) sind unterscheidbar. Die Unterteilung in in-plane-Deformationen $\alpha(\text{Ge}_4\text{X})$ und out-of-plane-Deformationen $\varphi(\text{Ge}_4\text{X})$ orientiert sich an der in den Kristallstrukturen gefundenen weitgehenden Planarität der 5-Ringe.

Tabelle 15: Zugeordnete IR- und RAMAN-Spektren von
(Ph₂Ge)₄O, (Ph₂Ge)₄S und (Ph₂Ge)₄Se

Frequenzen der Schwingungsübergänge [cm⁻¹] (rel. Intensitäten)

Zuordnung	(Ph ₂ Ge) ₄ O		(Ph ₂ Ge) ₄ S		(Ph ₂ Ge) ₄ Se	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
φ(Ge ₄ X)	148 w	153 (4)	140 w	155 vw		153 (7)
α(Ge ₄ X)	168 vw	169 (0)			169 vw	
GePh-mode (x)	183 sh	186 (0)	180 m	185 (1)	182 w	181 (2)
	192 m		191 w	195 (3)	191 w	196 (1)
		202 (2)		205 (1)		206 (2)
ν _s (Ge ₄)			227 w		226 vw	
ν _s (Ge-Se-Ge)	236 m	234 (1)	238 vw	234 (0)		236 (1)
GePh-mode (u)				240 (2)	241 m	
	255 sh	262 (1)	256 s	255 (1)	260 m	258 (0)
	266 s			265 (1)		
ν _{as} (Ge ₄)	289 sh	287 (0)	285 m	286 (1)	275 m	275 (0)
ν _{as} (Ge-Se-Ge)	309 s		310 s	315 (1)	304 s	
GePh-mode (t)	331 vs	324 (1)	326 w	324 (1)		326 (1)
		345 (1)	341 vw	340 (1)	334 m	338 (0)
ν _g (Ge-S-Ge)			387 s	382 (1)		
ν _{as} (Ge-S-Ge)			401 s	399 (0)		
φ(C ₆) quadrant-bending	394 w				390 m	
					399 w	
GePh-mode (y)	443 m		453 sh	455 (0)	454 s	
	469 s	465 (0)	465 s	465 (0)		461 (0)
	493 sh		489 vw		487 w	
ν _g (Ge-O-Ge)	512 s					
α(C ₆) quadrant-bending	618 w	618 (2)	618 w	617 (2)	619 w	616 (1)
GePh-mode (r)	672 w			666 (2)		665 (3)
	676 m	674 (2)	674 m		673 m	
φ(C ₆) sextant-bending	698 vs	703 (1)	697 vs	697 (1)	697 vs	700 (0)
γ(C-H)	732 vs	742 (0)	734 vs	741 (0)	735 vs	
ν _{as} (Ge-O-Ge)	796 s, br					
	820 sh					

§) Siehe Fußnote auf Seite 43.

Fortsetzung Tabelle 15

Zuordnung	(Ph ₂ Ge) ₄ O		(Ph ₂ Ge) ₄ S		(Ph ₂ Ge) ₄ Se	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
γ(C-H)	849 w	850 (0)	849 m		848 m	851 (0)
γ(C-H)	913 w	914 (1)	912 m	914 (1)	911 m	912 (0)
γ(C-H)	968 vw		979 w	983 (1)	966 w	
γ(C-H)	987 sh	989 (1)	987 sh		989 sh	984 (1)
C ₆ -Ring-Pulsation _g	998 s	1000 (10)	999 s	996 (10)	998 s	998 (10)
β(C-H)	1023 m	1027 (2)	1023 s	1022 (3)	1023 s	1023 (2)
β(C-H)	1062 m		1061 w		1061 w	
GePh-mode (q)	1087 s	1089 (1)	1080 s	1080 (2)	1078 s	1080 (2)
β(C-H)	1157 m	1161 (1)	1155 m	1156 (1)	1157 m	1157 (1)
β(C-H)	1188 m	1191 (1)	1182 s	1185 (1)	1183 s	1186 (1)
β(C-H)	1263 m		1263 m		1260 m	
Komb.	1301 m		1298 m		1298 s	
ν(C ₆) sextant-stretching	1330 w	1335 (0)	1331 m		1330 m	1330 (0)
Komb.	1377 w		1375 w		1373 w	
ν(C ₆) semicircle-stretching	1432 vs	1434 (0)	1429 s	1431 (1)	1438 vs	1431 (1)
ν(C ₆) semicircle-stretching	1502 m		1479 s		1477 s	
ν(C ₆) quadrant stretching	1573 sh	1572 (1)	1573 s	1567 (1)		1565 (1)
ν(C ₆) quadrant-stretching	1591 m	1583 (3)	1581 s	1578 (4)	1583 s	1578 (3)
Komb.	1755 vw		1755 vw		1753 vw	
	1830 w		1810 w		1815 w	
	1895 w		1880 w		1880 w	
	1970 w		1965 w		1960 w	
ν(C-H)	3030 sh 3047 (3)		3030 sh 3045 (0)		3030 sh 3040 (1)	
	3060 s		3060 s 3052 (2)		3060 s 3055 (2)	

Vom $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{AsPh}$ wurde wegen seiner leichten Zersetzlichkeit nur ein FIR-Spektrum im Bereich 100 bis 700 cm^{-1} aufgenommen, das in Tabelle 16 wiedergegeben wird.

Tabelle 16: Zugeordnetes FIR-Spektrum des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{AsPh}$

Frequenzen der Schwingungsübergänge [cm^{-1}] (rel. Intensitäten) ^{§)}					
Zuordnung	FIR	Zuordnung	FIR	Zuordnung	FIR
$\varphi(\text{Ge}_4\text{As})$	152 w	As, GePh-mode (u)	261 s	$\varphi(\text{C}_6)$ -quadrant-bending	395 w
$\alpha(\text{Ge}_4\text{As})$	169 vw	As, GePh-mode (u)	270 w	As, GePh-mode (t)	461 s
As, GePh-mode (x)	183 vw, sh	$\nu_{\text{As}}(\text{Ge}_4\text{As})$	288 w	$\nu(\text{Ge-O}), \nu(\text{As-O})$ od. Komb.	507 s
As, GePh-mode (x)	192 m	$\nu_{\text{As}}(\text{Ge}_4\text{As})$	307 m	$\varphi(\text{C}_6)$ -quadrant-bending	618 w
$\nu_{\text{S}}(\text{Ge}_4\text{As})$	235 w-m	As, GePh-mode (t)	327 s	$\varphi(\text{C}_6)$ -sextant-bending	672 w
$\nu_{\text{S}}(\text{Ge}_4\text{As})$	249 w	$\varphi(\text{C}_6)$ -quadrant-bending	377 w	$\varphi(\text{C}_6)$ -sextant-bending	690 m

Wie aus einer Untersuchung von MACKAY et al.¹²²⁾ hervorgeht, unterscheiden sich die Lagen von substituentenabhängigen Phenylgruppenschwingungen bei Phenylderivaten des Arsens (Beispiel: Ph_3As) praktisch nicht von denen der entsprechenden Germaniumverbindungen, so daß im obigen Spektrum eine Unterscheidung zwischen AsPh-mode und GePh-mode nicht möglich ist.

Asymmetrische und symmetrische Valenzschwingungen der Ge-As-Ge-Einheit sind analog zum $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ den Ge-Ge-Schwingungen überlagert und können nur als Gesamtschwingungen des 5-Ringes betrachtet werden. In- und out-of-plane-Deformationen $\alpha(\text{Ge}_4\text{As})$ und $\varphi(\text{Ge}_4\text{As})$ werden beobachtet.

Die starke Schwingung bei 507 cm^{-1} , die im Bereich der Ge-O-Valenzschwingungen liegt, zeigt, daß das $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{AsPh}$ sich bei der Probenpräparation bereits teilweise zersetzt hat.

4.2.3 Schwingungsspektren der sechs- und achtgliedrigen Germaniumheterocyclen

Die Bandenlagen und Zuordnungen der IR- und RAMAN-Spektren der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ und $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ sind in Tabelle 17 einander gegenübergestellt. $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3$ ließ sich nicht unzersetzt präparieren.

§) Siehe Fußnote auf Seite 43.

Tabelle 17: Zugeordnete IR- und RAMAN-Spektren von
(Ph₂GeO)₃, (Ph₂GeO)₄ und (Ph₂GeO)_n

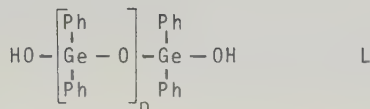
Frequenzen der Schwingungsübergänge [cm ⁻¹] (rel. Intensität) ^{§)}						
Zuordnung X=3,4,n	(Ph ₂ GeO) ₃		(Ph ₂ GeO) ₄		(Ph ₂ GeO) _n	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
φ(GeO) _x	130 w				130 w-m	
	138 vw,sh			138 (2)	139 vw	140 (2)
	145 m	145 (1)	144 m			
	157 w-m		157 w-m		151 w	
GePh-mode (x)	168 m	169 (0)	168 m	169 (1)	158 w	157 (2)
					169 vw	
					183 w	
		188 (7)		192 (1)		
φ(GeO) _x	200 w-m		198 w,sh		200 m	198 (4)
				210 (1)		
	230 w-m		227 w,sh		230 m	229 (4)
	236 w	236 (3)	234 m	235 (3)		
GePh-mode (u)		244 (3)			246 m	247 (0)
	251 vw,sh		251 vw,sh			
	259 w-m		260 w		261 m	
		266 (0)		269 (2)		
α(GeO) _x	274 w				277 m	
			283 w	281 (1)		
	296 s	299 (0)	302 s		301 m-s	302 (2)
		333 (0)				
GePh-mode (t)	340 w		342 m		343 vw,sh	
	356 s		356 s			
					364 s	
	391 vw,sh	394 (0)	391 w		395 w	
φ(C ₆) quadrant-bending						
GePh-mode (y)			459 s	455 (0)	448 vw,sh	447 (1)
					465 s,br	470 (1)
	505 vw,sh			496 (2)	506 vw	
		514 (4)				
ν _s (GeO) _x	527 s		530 s,br		539 s	
		592 (00)		606 (0)		
	622 w	618 (4)	623 w	616 (2)	621 w	617 (3)
			627 w,sh			
α(C ₆) quadrant-bending			674 w,sh	672 (3)	674 w	673 (3)
		673 (4)				
	685 m		684 m		685 m	
	703 s		698 s		703 s	
GePh-mode (r)	736		734 s		734 s	
	743 m					
	769 vw					
	791 vw					796 (00)
φ(C ₆) sextant-bending						
					803 vs,br	
	848 vs					
		857 (0)				
γ(C-H)						
	736					
	743 m					
	769 vw					
Komb.	791 vw					
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						
ν _{as} (GeO) _x						

Fortsetzung Tabelle 17

Komb.		891 (20)				
γ(C-H)	[	919 m-w	924 (1)	918 w	915 (0)	916 w,sh
		972 w		976 w		970 w 976 (00)
C ₆ -Ring-Pulsation	[		987 (0)	988 vw		
		997 m	999 (10)	998 m	1001 (10)	999 m 998 (10)
β(C-H)	[	1026 m-w	1027 (4)	1026 m-w	1026 (3)	1027 m 1026 (4)
		1052 w		1061 w	1067 (0)	1063 w-m
GePh-mode (q)	[	1092 s	1092 (3)	1093 w,sh	1091 (2)	1092 w-m 1092 (2)
		1097 s		1099 s	1100 (0)	1098 s
β(C-H)	[	1156 m-w	1156 (3)	1153 w	1162 (1)	1153 w 1156 (2)
		1180 m	1186 (2)	1182 w-m	1181 (2)	1182 w-m 1186 (2)
Komb.		1248 w				
β(C-H)		1263 w	1269 (0)	1261 vw		1263 w
Komb.		1301 w-m	1308 (00)	1305 w		1302 w-m
v(C ₆) sextant-stretching	[	1327 w	1323 (00)	1329 w		1315 w-m
			1335 (00)			
Komb.	[		1345 (2)			
		1379 m-w		1373 w		1376 w
v(C ₆) semicircle-stretching		1429 s	1435 (00)	1432 s	1432 (0)	1429 s
Komb.			1469 (00)	1422 vw,sh		
v(C ₆) semicircle-stretching		1480 m	1483 (0)	1480 m	1482 (0)	1480 m 1485 (0)
v(C ₆) quadrant-stretching	[	1570 w	1572 (2)		1572 (1)	1570 w 1569 (1)
		1585 w	1586 (5)	1586 w	1586 (4)	1585 w 1584 (4)
	[	1655 w		1650 w		1650 w
		1778 w		1765 vw		1775 w
	[	1818 w		1812 w		1829 w
		1848 vw		1847 vw		
Komb.	[	1887 w		1888 w		1894 w
		1916 vw				
	[	1961 w		1956 w		1969 w
		1996 vw				1992 vw
v(C-H)	[	3005 w,sh	3001 (0)	3008 w		3012 w,sh
		3030 m			3028 (0)	
	[		3052 (6)	3060 m	3052 (5)	3065 m 3051 (5)
		3065 m	3069 (2)			
				3083 w		
v(O-H)						3455 m,br

Nach Subtraktion der Phenylgruppenschwingungen lassen sich die Valenz- und Deformationsschwingungen des (Ge-O)_x-Gerüsts zuordnen. Auffallend ist, daß wie schon beim (Ph₂Ge)₄O die symmetrischen und asymmetrischen (Ge-O)_n-Valenzschwingungen sehr weit auseinander liegen, bedingt durch den großen Ge-O-Ge-Bindungswinkel (siehe Kapitel 5.3, Röntgenstrukturanalyse vom (Ph₂GeO)₃ und (Ph₂GeO)₄, 128° bzw. 135°). Der wesentliche Unterschied zwischen den ansonsten sehr ähnlichen Spektren der beiden Ringe und des polymeren (Ph₂GeO)_n besteht im Vorhandensein einer breiten

OH-Valenzschwingungsbande bei letzterem. Dies zeigt, daß das $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ durch endständige OH-Gruppen abgesättigt ist und ihm die Struktur L zukommt.



4.2.4 Vergleich der Schwingungsspektren

Die oben beschriebenen Zuordnungen, insbesondere der Ge-Ge-Valenzschwingungen sind, da sie im Bereich von substituentenabhängigen Phenylgruppenschwingungen liegen, mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Eine eindeutige Zuordnung ist daher nur mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse möglich. Abbildung 8 stellt einige Literaturwerte von Ge-Ge-Valenzschwingungen den hier beschriebenen gegenüber.

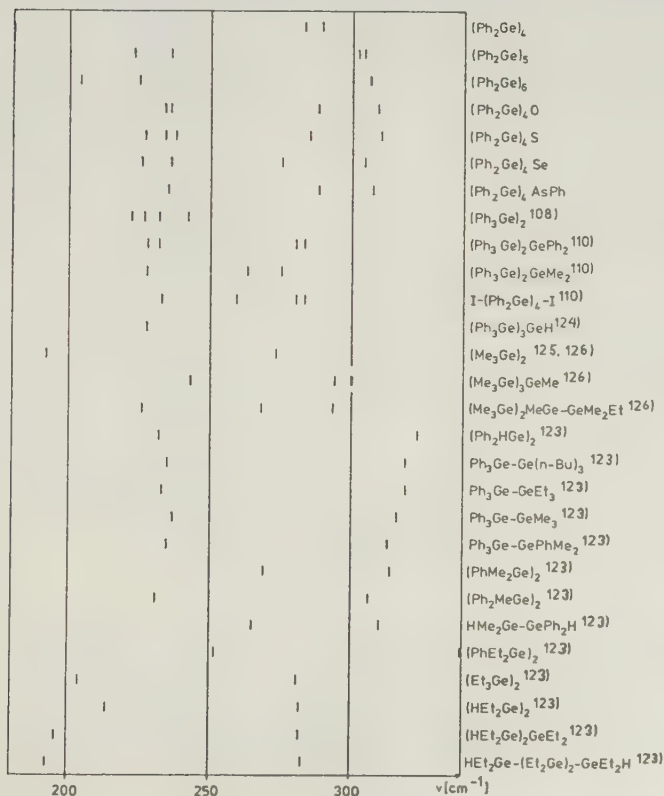


Abbildung 8: Ge-Ge-Valenzschwingungen

Danach können allgemein der Bereich von etwa 200 bis 240 cm^{-1} für symmetrische und der von etwa 260 bis 310 cm^{-1} für asymmetrische Ge-Ge-Valenzschwingungen angegeben werden. Ausgenommen davon sind Verbindungen, bei denen der Valenzwinkel am Germanium sehr stark vom Tetraederwinkel abweicht, wie zum Beispiel beim $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$, dessen symmetrische und asymmetrische Valenzschwingungen bei etwa 286 cm^{-1} zusammenfallen.

Die beobachteten Ge-O-Valenzschwingungen liegen wie bei entsprechenden in der Literatur beschriebenen Verbindungen sehr weit auseinander, da der Valenzwinkel am Sauerstoff erheblich gegenüber dem Tetraederwinkel aufgeweitet ist. Dies ist auch der Grund, weshalb bei einigen Autoren nur die obere asymmetrische als Ge-O-Valenzschwingung zugeordnet wurde (z.B.: MACKAY et. al.¹²²), IR-Spektrum des $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{O}$: $\nu(\text{Ge-O-Ge}) = 858 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$; 482 (m) cm^{-1} keine Zuordnung).

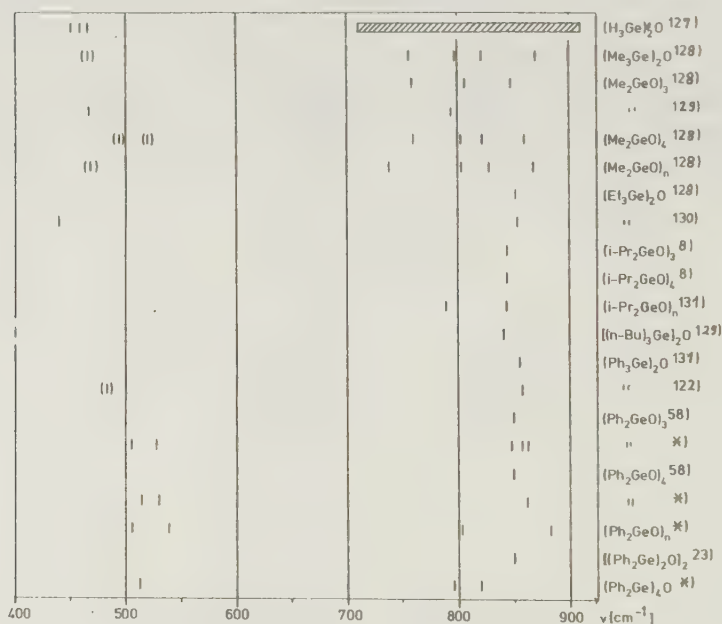


Abbildung 9: Ge-O-Ge-Valenzschwingungen in Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{R}_3\text{Ge-O-GeR}_3$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}$); Banden in Klammern wurden vom Autor nicht als $\nu(\text{Ge-O-Ge})$ zugeordnet; *) diese Arbeit

Abbildung 9 gibt eine Zusammenstellung von Ge-O-Valenzschwingungen in symmetrischen Germanium-Sauerstoff-Verbindungen vom Typ $R_3\text{Ge-O-Ge}R_3$ ($R=\text{H, Alkyl, Aryl}$). Für einen Valenzwinkel von $\alpha=130^\circ$ ergeben sich nach der Gleichung

$$\nu_{(s+), (as-)} = 1303 \sqrt{F \cdot (1/M_{\text{Ge}} + (1+\cos\alpha) / M_O)} \quad \S)$$

die Bandenlagen von symmetrischer zu 470 cm^{-1} und von asymmetrischer Ge-O-Ge-Valenzschwingung zu 844 cm^{-1} , was mit den experimentellen Werten gut übereinstimmt.

Die Ge-S-Ge- und Ge-Se-Ge-Valenzschwingungen der 5-Ringe $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ und $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ liegen in den gleichen Bereichen wie entsprechende Literaturwerte. Abbildung 10 gibt eine Aufstellung von Ge-X-Ge-Valenzschwingungen ($X=\text{S, Se}$).

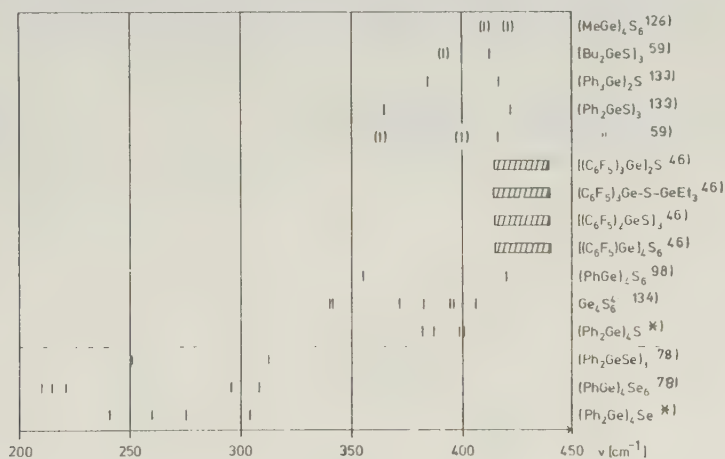


Abbildung 10: Ge-X-Ge-Valenzschwingungen ($X=\text{S, Se}$); Banden in Klammern wurden vom Autor nicht als (Ge-X-Ge) zugeordnet; *) diese Arbeit

§) $\nu_{s, as}$ = symmetrische bzw. asymmetrische Valenzschwingung, M_{Ge} = Masse von Ge, M_O = Masse von O, F = Kraftkonstante, ($F = 7,20 \cdot Z_{\text{Ge}} \cdot Z_O / n_{\text{Ge}}^3 \cdot n_O^3 = 3,6 \text{ mdyn/\AA}$; SIEBERTSCHE Produktregel¹³²), Z = Kernladungszahl, n = Hauptquantenzahl)

4.3 ^{13}C -Kernresonanzspektren

^{13}C -NMR-Spektren eignen sich besonders gut, um Aussagen über die Struktur von phenylsubstituierten Polygermanen in Lösung zu machen. Protonen-NMR-Spektren dagegen sind weitaus weniger aussagekräftig und werden hier nicht beschrieben. Der Germaniumkern selbst eignet sich ebenfalls schlecht für Kernresonanzmessungen, da das einzige, in Frage kommende Isotop, das ^{73}Ge , bei einer relativen Häufigkeit von 7,76% einen Kernspin von 9/2 besitzt¹³⁶⁾.

Die Zuordnung der Phenylgruppensignale orientiert sich zum einen an den Intensitäten (C-1-Signal geringste Intensität, C-4-Signal etwa die Hälfte der Intensität des C-2,6 bzw. C-3,5-Signals) und zum anderen an der Größe der chemischen Verschiebung gegenüber dem unsubstituierten Benzol (C-1- und C-2,6-Signale zeigen größte chemische Verschiebung)¹³⁶⁾. In der Literatur wurden bisher nur die ^{13}C -NMR-Spektren des PhGeMe_3 ¹³⁷⁾, des Ph_4Ge ¹⁰⁷⁾, des $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2$ ¹⁰⁷⁾ und des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$ ¹⁹⁾ beschrieben.

4.3.1 ^{13}C -NMR-Spektren der Homocyclen

Abbildung 11 zeigt stellvertretend für alle Homocyclen das ^{13}C -NMR-Spektrum des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$.

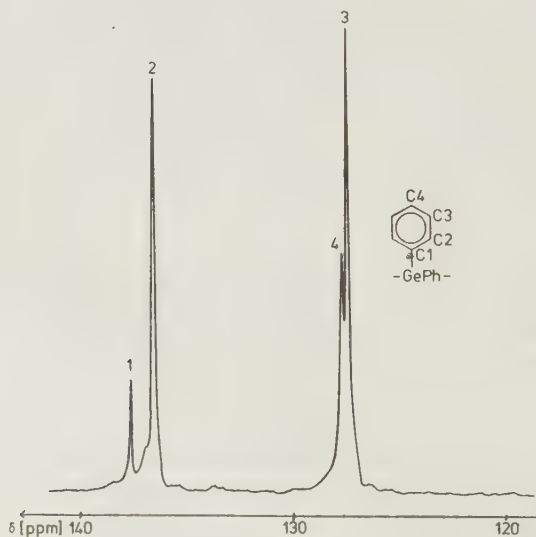


Abbildung 11: ^{13}C -NMR-Spektrum des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ in CDCl_3

Wie beim $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$, so sind auch beim $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ und beim $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$ jeweils nur ein Satz von Phenylgruppensignalen zu beobachten; die beiden im Feststoff gefundenen nicht äquivalenten Phenylgruppensätze im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ (siehe Kapitel 5.3) und im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6^{19)}$ erfahren offensichtlich bei Zimmertemperatur einen schnellen Stellungsaustausch. Dies kann im Fall des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ eine konzertierte Phenylgruppenverdrehung ohne konformative Veränderung des Ge_4 -Rings sein, während beim $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$ der Ge_6 -Sessel invertiert mit Vertauschung der axial/äquatorialen Substituenten. Messungen unterhalb Zimmertemperatur waren infolge der geringen Löslichkeit der Homocyclen nicht möglich.

Tabelle 18 enthält die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Phenylgruppensignale der Homocyclen und stellt sie den Ge-Ge-Abständen und Ge-Ge-Ge-Winkeln (siehe Kapitel 5.3) gegenüber.

Tabelle 18: ^{13}C -NMR-Phenylsignale in CDCl_3 (δ [ppm] gegen TMS) und endocyclische Abstände Ge-Ge [pm] und Bindungswinkel Ge-Ge-Ge [$^\circ$] in den Homocyclen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_n$

Verbindung	(C-1)	(C-2,6) (ortho)	(C-3,5) (meta)	(C-4) (para)	Ge-Ge	Ge-Ge-Ge
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$	137.3	135.5	128.2	128.7	246.5	90.0
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$	137.7	136.6	127.8	128.1	245.3	105.2
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_6^{19)}$	138.9	137.6	128.3	128.7	246.0	113.5

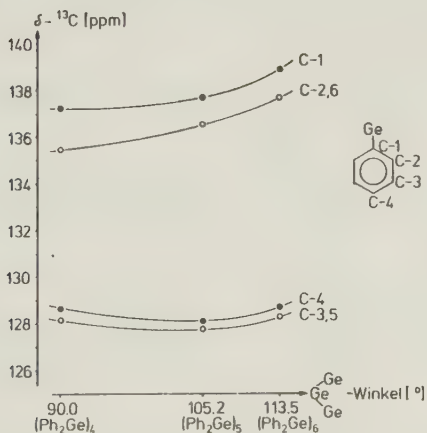
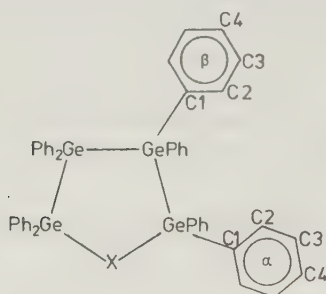


Abbildung 12: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen δ in den Homocyclen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ und $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$ als Funktion des endocyclischen Bindungswinkels

Wie Abbildung 12 verdeutlicht, besteht eine Korrelation zwischen endocyclischem Bindungswinkel und der chemischen Verschiebung, insbesondere der C-1- und ortho-C-Signale. Diese erfahren eine deutliche Tieffeldverschiebung mit Aufweitung des Winkels, während die meta- und para-C-Verschiebungen praktisch konstant nahe beim Wert des unsubstituierten Benzols ($128.53 \text{ ppm}_{\text{TMS}}$)¹³⁶⁾ liegen.

4.3.2 ^{13}C -NMR-Spektren der fünfgliedrigen Germaniumheterocyclen

Wie die Strukturformel M zeigt, haben die Germaniumheterocyclen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ und $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ zwei Sorten α und β von Phenylgruppen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung.



M (X=O,S,Se)

Demnach treten in den ^{13}C -NMR-Spektren getrennte Signale für die C-Atome der α - und β -Phenylgruppen auf. Tabelle 19 enthält die gefundenen chemischen Verschiebungen.

Tabelle 19: ^{13}C -NMR-Signale der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$ (X=O,S,Se) in CDCl_3 ($\delta[\text{ppm}]$ gegen TMS)

Verbindung		C-1	C-2,6 (ortho)	C-3,5 (meta)	C-4 (para)
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$	α	138.3	134.8	128.1	128.9
	β	135.6	136.1	128.0	128.5
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$	α	139.0	134.6	128.2	128.9
	β	135.4	136.2	128.0	128.5
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$	α	140.5	134.0	128.1	129.1
	β	135.4	136.2	128.0	128.4

In Abbildung 13 sind die chemischen Verschiebungen für die 5-Ringe $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$ aufgetragen. In der Reihenfolge X=GePh₂, Se,S und O

ergeben sich stetige Kurven, die eine Unterscheidung nach α - und β -Phenyl ermöglichen.

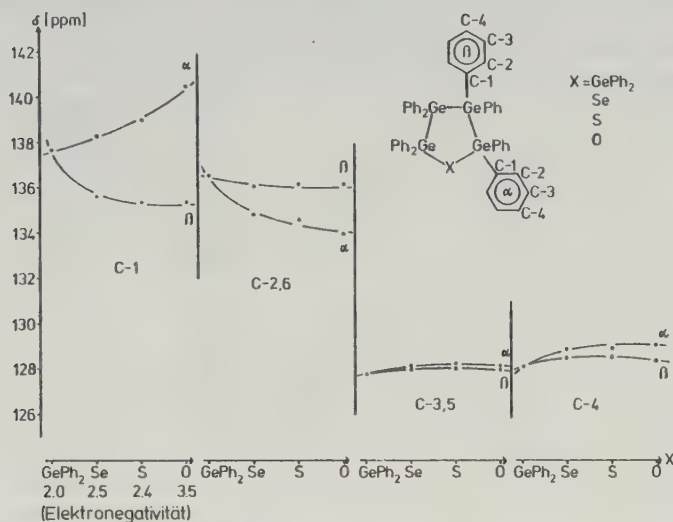


Abbildung 13: ^{13}C -chemische Verschiebung δ in den 5-Ringen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$ als Funktion von $X = \text{GePh}_2, \text{Se}, \text{S}$ und O

Für C-1 ist die α/β -Aufspaltung groß, für ortho- und para-C-Atome deutlich und für die meta-C-Atome nur noch gerade erkennbar. Die Zuordnung α/β -Phenylgruppe legt die Annahme einer geringeren Verschiebung $\Delta\delta$ für β -Phenyl beim Übergang vom Homocyclus zu den Heterocyclen zugrunde. Dies ist eindeutig für C-1 (Tiefeldverschiebung der α -Phenylsignale) und C-2,6 (Hochfeldverschiebung der α -Phenylsignale). Die Verschiebungsrichtungen von C-1 und C-2,6 stimmen mit den Verschiebungen in den Monohalogenbenzolen (Iod bis Fluor) überein¹³⁶⁾. Für die meta- und para-C-Atome ist eine mögliche Umkehr der α/β -Zuordnung nicht auszuschließen.

Die auf der Abszisse von Abbildung 13 eingetragenen Elektronegativitäten von Ge, Se, S und O (ALLRED-ROCHOW-Skala) zeigen, daß der induktive und mesomere Effekt, der von X ausgeht, nicht ausreicht, die beobachteten Verschiebungen $\Delta\delta$ zu erklären. Von stärkerem Einfluß ist die in der unterschiedlichen Entfernung der freien Elektronenpaare von X zum Ausdruck kommende magnetische Anisotropie in der Umgebung der Phenyl-C-Atome. Die von NAOKI INAMOTO et al.¹³⁸⁾ gemachten Aussagen über die lineare Abhängigkeit der ^{13}C -chemischen Verschiebung der Phenyl-C-Atome von der Elektro-

negativität des Substituenten sind daher nur beschränkt gültig.

Abbildung 14 zeigt wiederum exemplarisch das ^{13}C -NMR-Spektrum des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$.

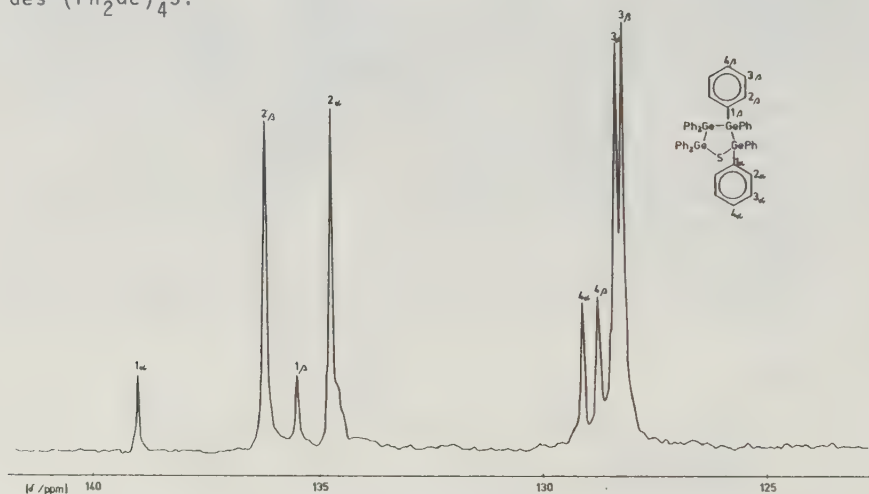


Abbildung 14: ^{13}C -NMR-Spektrum von $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ in CDCl_3

Bei der Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums von $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{AsPh}$ mußte wegen der extrem leichten Zersetzlichkeit an Luft peinlichst auf Sauerstoff- und Wasserausschluß geachtet werden. Abbildung 15 zeigt ein unter Argonschutzgas aufgenommenes Spektrum.

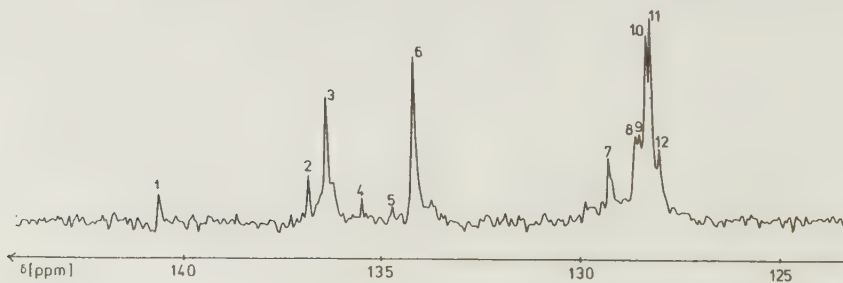


Abbildung 15: ^{13}C -NMR-Spektrum des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{AsPh}$ in CDCl_3

Ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis konnte nicht erreicht werden, da bei längerer Aufnahmezeit bereits Zersetzung der Probe unter Signalverbreiterung eintrat.

Die Zuordnung der Signale orientiert sich an deren Intensität und an der Zuordnung der übrigen 5-Ringe. Abbildung 16 zeigt die drei verschiedenen Phenylgruppenarten in der Verbindung $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{AsPh}$.

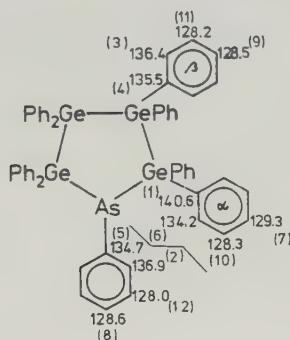


Abbildung 16: ^{13}C -NMR chemische Verschiebung des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{AsPh}$ in CDCl_3 ($\delta[\text{ppm}]_{\text{TMS}}$)

Danach sollte das Signalverhältnis für jeweils ein C-Atom in den unterschiedlichen Phenylgruppen etwa 4 (α) : 4 (β) : 1 (AsPh) betragen. Dementsprechend gehören die Signale 1,3,4,6,7,9,10 und 11 zu den α - und β -Phenylgruppen, die Signale 2,5,8 und 12 zu der Phenylgruppe am Arsen. Eine Vertauschung der Zuordnung von 2 und 4 sollte wegen der Analogie zu den übrigen fünfgliedrigen Heterocyclen ausgeschlossen werden. Dagegen ist bei den Signalen 8 und 9 eine umgekehrte Interpretation durchaus möglich.

Vergleicht man das ^{13}C -NMR-Spektrum des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{AsPh}$ mit denen der übrigen 5-Ringe, so liegen die chemischen Verschiebungen der α -Phenylgruppen trotz der geringeren Elektronegativität des Arsens (2,2 ALLRED-ROCHOW) näher bei den entsprechenden der Sauerstoffverbindung. Die chemischen Verschiebungen der C-Atome der Arsenphenylgruppe weichen nicht wesentlich von denen der β -Phenylgruppen ab, die innerhalb der untersuchten 5-Ringe keine deutlichen Unterschiede zeigen. Der für die magnetische Anisotropie verantwortliche Einfluß eines freien Elektronenpaares wirkt nur auf vicinale, nicht aber auf geminale Phenylgruppen. Die starken

chemischen Verschiebungen der C-Atome der vicinalen Phenylgruppen beim Arsen-5-Ring sind also auf die, vom ausgeprägten einsamen Elektronenpaar am Arsen ausgehende, magnetische Anisotropie zurückzuführen. Chemische Verschiebungen der β - und geminalen Phenylgruppen sind dagegen in erster Linie von induktiven Effekten bestimmt.

4.3.3 ^{13}C -NMR-Spektren der sechs- und achthgliedrigen Germanium-heterocyclen

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ und $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ eignen sich nicht nur, um deren Struktur zu untersuchen, sondern erlauben auch bei entsprechenden Versuchsbedingungen Aussagen über deren chemisches Verhalten zu machen.

Von dem Polymeren konnte kein ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden, da dieses nicht unzersetzt löslich ist.

Im $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ sind, wie Abbildung 17 zeigt, alle Phenylgruppen äquivalent. Tabelle 20 enthält die gefundenen Signallagen. Auffallend ist die starke Tieffeldverschiebung des p-C-Atoms.

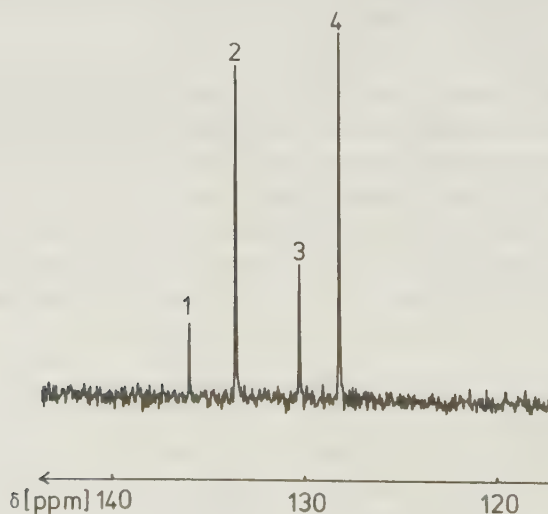


Abbildung 17: ^{13}C -NMR-Spektrum des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ in CDCl_3

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ findet man stets zwei Sätze von Phenylgruppensignalen. Tabelle 20 gibt die Lagen der gefundenen Signale an.

Tabelle 20: Signallagen im ^{13}C -NMR-Spektrum des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ und $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ (δ [ppm]_{TMS})

	C-1	C-2,6	C-3,5	C-4
$(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$	136.0	133.6	128.2	130.3
$(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ Satz 1	136.1	133.6	128.3	130.4
$(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ Satz 2	136.8	133.9	127.9	128.9

Die Intensitäten der beiden Signalsätze zueinander variiert stark mit dem Lösungsmittel von 1:1 in reinem Deuteriochloroform bis 4:1 in Deuteriochloroform mit einer Spur Triethylamin. Diese Beobachtungen lassen sich durch eine säurekatalysierte Ringspaltung (Spuren von DCI in CDCl_3) oder durch Anlagerung von CDCl_3 und anschließende Spaltung des 8-Ringes erklären. Durch Zugabe von Triethylamin wird das Gleichgewicht zwischen offenkettiger Verbindung und 8-Ring zu Gunsten des Ringes verlagert. Der erste Signalsatz, dessen Lagen nur wenig von denen des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ abweichen, läßt sich somit dem $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ -Ring zuordnen, während der 2. Satz einer nicht näher zu beschreibenden offenkettigen Verbindung zuzuordnen ist. Durch Abdampfen des Lösungsmittels konnte stets nur der reine 8-Ring isoliert werden.

Wie bereits in Kapitel 2.4 beschrieben, erhält man durch Auflösen des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ in wasserfreier Essigsäure und anschließendem Abdestillieren im Vakuum den 8-Ring $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$. Trifluoressigsäure als Lösungsmittel führt zum gleichen Resultat. Das ^{13}C -NMR-Spektrum einer solchen d_1 -Trifluoressigsäurelösung zeigt Abbildung 18.

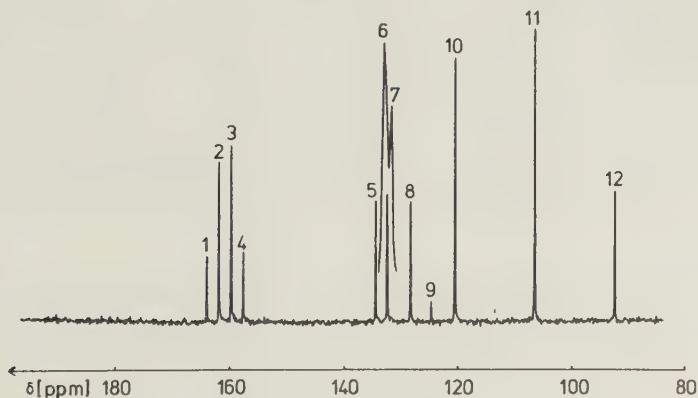


Abbildung 18: ^{13}C -NMR-Spektrum des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_{n,3,4}$ in d_1 -Trifluoressigsäure

Nach Abzug der Signale der d_1 -Trifluoressigsäure ($\delta_{CF_3} = 113.61$ ppm, Signale 5, 10, 11 und 12, $\delta_{COOD} = 161.41$ ppm_{TMS}, Signale 1 bis 4¹³⁵⁾) verbleiben die in Tabelle 21 aufgeführten Phenylgruppensignale 6 bis 9.

Tabelle 21: ^{13}C -NMR-Phenylsignale des in d_1 -Trifluoressigsäure gelösten $(Ph_2GeO)_n$, $(Ph_2GeO)_4$ und $(Ph_2GeO)_3$

C-1 (9)	C-2,6 (8)	C-3,5 (6)	C-4 (7) δ [ppm] _{TMS}
120.7	128.6	132.8	132.6

Im Gegensatz zum Lösungsmittel $CDCl_3$ liegen in d_1 -Trifluoressigsäure die C-3,5- und C-4-Signale bei tiefem Feld, die C-1- und C-2,6-Signale bei hohem Feld, so daß Spektren in den beiden Lösungsmitteln nicht direkt vergleichbar sind. Bei der Zugabe sowohl von 8-Ring, als auch von 6-Ring treten keine weiteren Signale auf. Verdampfen der d_1 -Fluoressigsäure vom Lösungsgemisch liefert reinen 8-Ring.

Konzentrierte Essigsäure spaltet also die beiden Ringe und das Polymere. Daraus und aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum des 8-Rings in $CDCl_3$ kann geschlossen werden, daß sich das $(Ph_2GeO)_4$ erst beim Abdampfen der Essigsäure bildet.

Ein Gleichgewicht zwischen 6- und 8-Ring in Lösung wie bei den methylsubstituierten Homologen¹³⁹⁾ wird nicht beobachtet.

5 Kristallstrukturanalysen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen der untersuchten Verbindungen vorgestellt und diskutiert. Die Vermessung der Kristalle und der Ablauf der Strukturbestimmungen sind in Kapitel 7.4 beschrieben.

5.1 Kristalldaten

Tabelle 22 enthält die Kristalldaten der röntgenographisch untersuchten Modifikationen der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ und $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3$.

Für die Messungen dienten nach optischer (Polarisationsmikroskop, konoskopischer und orthoskopischer Strahlengang) und röntgenographischer (Einkristall-Filmmethoden) Prüfung einwandfrei erscheinende Einkristalle. Die Raumgruppen wurden durch die in WEISSENBERG- und Präzessions-Aufnahmen beobachteten Symmetrien und Auslöschungen bestimmt. Die Gitterkonstantenbestimmung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer.

Tabelle 22: Kristalldaten der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ und $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3$

Substanz	Kristall-system	Raum-gruppe	a [pm]	b [pm]	c [pm]	α [°]	β [°]	γ [°]	$V \times 10^6$ [pm ³]	ρ	Z	$d_{\text{rönt}} (d_{\text{exp}})^{§}$ [g cm ⁻³]
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$	monoklin	P 2 ₁ /c	2140.1 (4)	1040.0 (1)	2065.7 (4)	-	115.82 (2)	-	4139	907.21	4	1.46 (1.43 (2))
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$	triklin	P 1	1311.3 (2)	1880.9 (6)	2195.1 (9)	97.96 (7)	101.09 (6)	97.44 (3)	5194	1134.02	4	1.45 (1.46 (2))
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$	monoklin	P 2 ₁ /n	1314.8 (3)	1943.6 (4)	1986.5 (4)	-	95.70 (6)	-	5051	1134.02	4	1.49 (§§)
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	monoklin	C2/c	3969 (2)	1283.4 (5)	2272.4 (9)	-	99.70 (6)	-	11408	1212.13	8	1.41 (1.37 (3))
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$	triklin	P 1	1350 (5)	1519 (5)	1733 (5)	106.7 (3)	96.9 (3)	92.0 (3)	3370	1368.36	2	1.35 (§§)
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}$	monoklin	P 2 ₁ /c	1770 (8)	1454 (8)	2220 (10)	-	93.0 (5)	-	5706	1204.15	4	1.40 (1.42 (2))
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$	orthorhombisch	Cmc2 ₁	1070 (7)	11640 (20)	1364 (7)	-	-	-	16988	923.21	16	1.44 (1.42 (2))
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}$	monoklin	C2/c, Cmc2 ₁	2536.0 (6)	1040.4 (2)	3757.8 (14)	-	106.91 (6)	-	9486	993.35	8	1.39 (1.38 (3))
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	monoklin	C2/c	2523 (2)	1037 (1)	3854 (3)	-	111.9 (5)	-	9355	995.32	8	1.41 (1.39 (4))
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$	triklin	P 1	1040.8 (2)	1116.4 (2)	1907.5 (3)	76.57 (4)	75.60 (3)	75.04 (5)	2142	939.28	2	1.46 (1.49 (3))
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$	monoklin	C2/c	1445.1 (1)	1879.0 (2)	1579.2 (2)	-	96.62 (4)	-	4260	986.17	4	1.54 (1.54 (2))
$(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$	monoklin	P 2 ₁ /n	1003.8 (2)	1861.4 (3)	1772.7 (3)	-	90.43 (3)	-	3312	770.41	4	1.46 (1.50 (3))
$(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$	monoklin	P 2 ₁ /n	1488.1 (2)	1458.4 (2)	2137.2 (3)	-	108.59 (3)	-	4397	971.71	4	1.47 (1.40 (4))
$(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$	monoklin	P 2 ₁ /n	1029.7 (1)	2220.4 (3)	2025.5 (3)	-	90.51 (2)	-	4648	1010.27	4	1.44 (1.45 (2))
$(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_{10}$	triklin	R3 ₂ , R3 ₂ ⁺	1754 (1)	-	2841 (3)	-	-	-	7569	1283.70	6	1.69 (§§)

§) Die experimentellen Dichten wurden nach der Schwebemethode in Thoulet'scher Lösung bestimmt.

§§) Experimentelle Dichte konnte nicht bestimmt werden.

Die Diffraktometervermessung des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ erfolgte bei -25°C, die des $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_{10}$ bei -105°C.

5.2 Molekülfragment- und Elementarzellenvoluminavergleich

BILTZ hat, in seinem 1934 erschienenen, jedoch später in Vergessenheit geratenen Buch¹⁴⁰⁾, bereits ausführlich die Zusammenhänge zwischen der Raumbeanspruchung eines festen Stoffes und den Volumina (Inkrementen) der diesen Stoff aufbauenden Teilchen geschildert. Diese Zusammenhänge wurden später von GATTOW wieder aufgegriffen. Die von ihm aufgestellte strukturelle Volumenregel lautet: "Bei isostrukturellen Verbindungen bestehen zum Teil lineare Zusammenhänge zwischen den Summen der Ionenradien aller oder eines Teils der an der Verbindung beteiligten Atome und den Volumina der Elementarzellen"^{141,142)}.

Geht man davon aus, daß zwischen Molekülen nur VAN-DER-WAALS-Kräfte wirksam sind und die Moleküle in einer Dichtestpackung vorliegen, so läßt sich eine ähnliche Regel für Molekülstrukturen formulieren:

- 1) Atomen, Atomgruppen und Molekülen lassen sich allgemeine Volumina zuordnen.
- 2) Addiert man die Volumina der in der Elementarzelle enthaltenen Atome, Atomgruppen bzw. Moleküle, so erhält man das Volumen der Elementarzelle.

Bei der Anwendung dieser Regel muß berücksichtigt werden, daß sich für unterschiedliche Bindungszustände eines Atoms unterschiedliche Atomvolumina ergeben.

Das Volumen der Diphenylgermylengruppe ergibt sich aus dem Elementarzellvolumen der Homocyclen dividiert durch die Anzahl der darin enthaltenen Diphenylgermylengruppen. Bei Modifikationen, die Kristallbenzol enthalten, muß man zunächst das Volumen der darin enthaltenen Benzolmoleküle subtrahieren.

Das Volumen eines Benzolmoleküls beträgt auf Zimmertemperatur extrapoliert $128 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ¹⁴³⁾. Das Volumen des Kristalltoluols, -cyclopentans und -THF's wird unter Annahme eines gemittelten Diphenylgermylengruppenvolumens von $258 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ errechnet. Der Berechnung der Heteroatomvolumina in den Germaniumheterocyclen wird das gleiche Volumen für eine Diphenylgermylengruppe zugrunde gelegt. Tabelle 23 enthält das Ergebnis der Volumenrechnungen. Die berechneten Volumina für die Diphenylgermylengruppe schwanken von $252 \cdot 10^6$ bis $262 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, entsprechend einer maximalen Abweichung vom Mittelwert um etwa 2%. Bei der Berechnung von Volumina anderer Gruppen oder Atome unter Zugrundelegung dieses mittleren Diphenylgermylengruppenvolumens können sich daher

bei großer Diphenylgermylengruppenhäufigkeit und kleinem Restvolumen falsche Werte ergeben. Ein Beispiel dafür ist das $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$, dessen Sauerstoffvolumen fast doppelt so groß wie bei den übrigen Verbindungen ist. Setzt man für $V_{\text{Ph}_2\text{Ge}}$ $261 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ein, so erhält man für das Sauerstoffatom den realistischen Wert von etwa $18 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Analog sind die Volumina der übrigen Chalkogenatome mit großen Fehlern behaftet.

Tabelle 23: Volumina der Elementarzellen, Moleküle, Molekülfragmente und Atome in phenylsubstituierten Germaniumverbindungen [$\times 10^6 \text{ pm}^3$]

Kristall / $\bar{V}$	V_{EZ}	Z	$V_{\text{Ph}_3\text{Ge}}$	$V_{\text{Ph}_2\text{Ge}}$	$V_{\text{C}_5\text{H}_{10}}$	$V_{\text{C}_7\text{H}_8}$	V_{O}	$V_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}}$	V_{S}	V_{Se}	V_{Te}	Gr ($\bar{V}_{\text{Gr}}$) ^{§)}
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_2$ tr. ¹⁰⁷⁾	736	1	368									-
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_2$ hex. ¹⁹⁾	2230	3	372									-
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_2 \cdot 2 \text{ C}_6\text{H}_6$ ¹⁰⁸⁾	2976	3	368									C_6H_6 (128)
$\bar{V}_{\text{Ph}_3\text{Ge}}$			369									
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{GePh}_2$ ¹¹⁰⁾	8003	8		262								Ph_3Ge (369)
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$	4139	4		259								
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ tr.	5194	4		260								
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ mo.	5051	4		253								
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	11550 ^{§§)}	8		261								C_6H_6 (128)
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot 3 \text{ C}_6\text{H}_6$	3370	2		260								C_6H_6 (128)
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$	5706	4			137							Ph_2Ge (258)
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_6 \cdot 2 \text{ C}_6\text{H}_6$ ¹⁹⁾	3539	2		252								C_6H_6 (128)
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_6 \cdot 7 \text{ C}_6\text{H}_6$ ¹⁹⁾	2439	1		257								C_6H_6 (128)
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_6 \cdot 2 \text{ C}_7\text{H}_8$ ¹⁹⁾	3612	2				129						Ph_2Ge (258)
$\bar{V}_{\text{Ph}_2\text{Ge}}$				258								
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$	16988	16					(30)					Ph_2Ge (258)
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$	9486	8					17					Ph_2Ge (258), C_5H_{10} (137)
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	9355	8						120				Ph_2Ge (258), 0(17)
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$	2142	2							39			Ph_2Ge (258)
$(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{S}$ ¹⁴⁴⁾	3070	4							30			Ph_3Ge (369)
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$	4260	4								33		Ph_2Ge (258)
$(\text{Ph}_2\text{GeSe})_3$	3466	4								31		Ph_2Ge (258)
$(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$	3312	4					18					Ph_2Ge (258)
$(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$	4397	4					17					Ph_2Ge (258)
$(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{ C}_6\text{H}_6$	4648	4					17					Ph_2Ge (258), C_6H_6 (128)
$(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3 \cdot 3 \text{ C}_5\text{H}_{10}$ ^{§§)}	7867	6									42	Ph_2Ge (258), C_5H_{10} (137)
$\bar{V}_{\text{O}}$							17					
$\bar{V}_{\text{S}}$										35		
$\bar{V}_{\text{Se}}$										32		

§) Zur Berechnung wurde das mittlere Volumen ($\bar{V}_{\text{Gr}}$) der Atomgruppe (Gr) eingesetzt ($\bar{V}_{\text{C}_6\text{H}_6} = 128$ ¹⁴⁴⁾)

§§) aus einer Gitterkonstantenbestimmung bei Zimmertemperatur

Die strukturelle Volumenregel für Molekülverbindungen erweist sich als ein geeignetes Hilfsmittel zur Überprüfung der stöchiometrischen Zusammensetzung von Kristallen. So konnte nach der Bestimmung des Elementarzellvolumens einwandfrei entschieden werden, daß $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3$ mit drei Kristallcyclopentan auskristallisiert. Dagegen sind Aussagen nicht möglich, die von sehr geringen Voluminaunterschieden ausgehen, wie beispielsweise die Unterscheidung der 5-Ringe mit einem Chalkogenatom.

5.3 Beschreibung der Molekül- und Kristallstrukturen

5.3.1 Octaphenylcyclotetragerman

Im folgenden wird die Struktur des in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisierenden Octaphenylcyclotetragerman beschrieben.

Tabelle 24 enthält die Lageparameter und Temperaturfaktoren der gefundenen Atome in der Kristallstruktur des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$.

Tabelle 24: Lageparameter und Temperaturfaktoren der Atome des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$

ATOM	x	y	z	U
GE1	0.19290(6)	0.2252(11)	0.22576(6)	
GE2	0.1877(6)	0.1215(11)	0.37715(6)	
GE3	0.20976(6)	0.1272(11)	0.27617(6)	
GE4	0.31121(5)	-0.2333(11)	0.11116(6)	
C1	0.1237(5)	-0.1372(9)	0.2471(5)	0.046(3)
C2	0.1494(6)	-0.2202(12)	-0.0765(6)	0.061(3)
C3	0.1969(7)	-0.3277(13)	-0.1373(7)	0.083(4)
C4	0.2464(7)	-0.3304(14)	-0.0256(6)	0.094(4)
C5	0.0239(7)	-0.2574(14)	0.1157(7)	0.091(4)
C6	0.0673(6)	-0.1432(11)	0.0333(6)	0.062(3)
C7	0.1732(5)	0.1567(9)	0.2222(5)	0.043(3)
C8	0.2125(6)	0.2672(12)	0.0415(6)	0.054(3)
C9	0.2020(6)	0.3666(12)	-0.2023(6)	0.071(3)
C10	0.1522(7)	0.3502(14)	-0.2786(7)	0.074(4)
C11	0.1123(7)	0.2321(14)	-0.2030(7)	0.067(4)
C12	0.1232(6)	0.1774(11)	-0.2465(6)	0.051(3)
C13	0.1176(5)	0.0102(10)	0.2311(5)	0.047(3)
C14	0.1306(5)	-0.0276(11)	0.2576(5)	0.047(3)
C15	0.2802(6)	-0.1530(12)	0.2973(6)	0.076(3)
C16	0.2175(6)	-0.2027(12)	0.2672(6)	0.072(3)
C17	0.2025(7)	-0.0233(14)	0.2292(7)	0.062(4)
C18	0.0557(6)	0.0802(12)	0.2130(6)	0.072(3)
C19	0.1751(5)	0.2033(10)	0.2147(5)	0.052(3)
C20	0.1395(6)	0.3677(12)	0.1546(6)	0.072(3)
C21	0.1286(8)	0.4247(15)	0.1612(7)	0.093(4)
C22	0.1555(8)	0.5435(15)	0.2276(3)	0.093(4)
C23	0.1911(8)	0.4843(15)	0.2904(8)	0.103(5)
C24	0.2016(7)	0.3330(14)	0.2553(7)	0.086(4)
C25	0.3201(5)	-0.1255(10)	0.3434(5)	0.047(3)
C26	0.3002(5)	-0.2732(11)	0.4022(6)	0.060(3)
C27	0.3056(6)	-0.1675(12)	0.4552(6)	0.065(3)
C28	0.3289(6)	-0.2822(12)	0.4512(6)	0.063(3)
C29	0.2469(6)	-0.3204(12)	0.3973(6)	0.072(3)
C30	0.3439(5)	-0.2222(11)	0.3446(5)	0.057(3)
C31	0.3764(5)	0.1631(10)	0.2291(5)	0.046(3)
C32	0.3701(5)	0.2357(12)	0.2086(6)	0.061(3)
C33	0.4227(6)	0.3812(12)	0.1356(6)	0.073(3)
C34	0.4739(6)	0.3516(12)	0.4073(6)	0.066(3)
C35	0.4810(6)	0.2732(13)	0.3112(6)	0.072(3)
C36	0.4301(5)	0.1744(11)	0.3943(6)	0.057(3)
C37	0.3731(5)	0.2655(9)	0.1374(5)	0.042(3)
C38	0.4342(6)	0.1147(11)	0.1726(6)	0.065(3)
C39	0.4784(6)	0.1941(13)	0.1672(7)	0.072(3)
C40	0.4549(6)	0.2222(13)	0.0953(7)	0.075(3)
C41	0.3940(6)	0.1754(12)	0.0427(6)	0.073(3)
C42	0.3512(5)	0.2061(11)	0.1641(5)	0.055(3)
C43	0.3705(4)	-0.2203(9)	0.1551(4)	0.038(2)
C44	0.3894(5)	-0.2575(11)	0.2463(5)	0.051(3)
C45	0.4020(6)	-0.3710(12)	0.1427(6)	0.062(3)
C46	0.3581(6)	-0.4833(11)	0.1490(6)	0.066(3)
C47	0.3005(6)	-0.4474(12)	0.1573(6)	0.066(3)
C48	0.2867(5)	-0.3144(11)	0.1623(5)	0.051(3)

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
GE1	0.0453(6)	0.0117(5)	0.0471(5)	-0.0011(5)	0.0127(5)	-0.0007(6)
GE2	0.0432(7)	0.0317(6)	0.0427(6)	0.0016(5)	0.0220(6)	-0.0005(6)
GE3	0.0473(7)	0.0321(7)	0.0411(6)	-0.0021(5)	0.0229(6)	-0.0022(6)
GE4	0.0447(6)	0.0347(6)	0.0466(6)	0.0022(5)	0.0246(5)	-0.0025(6)

5.3.1.1 Molekülstruktur des Octaphenylcyclotetragermans (Ph_2Ge)₄

Abbildung 19 zeigt das gefundene (Ph_2Ge)₄-Molekül. Die Zuordnung der C-Atome ist für Phenylgruppe 1 C1 bis C6, Phenylgruppe 2 C7 bis C12, Phenylgruppe 3 C13 bis C18, Phenylgruppe 4 C19 bis C24, Phenylgruppe 5 C25 bis C30, Phenylgruppe 6 C31 bis C36, Phenylgruppe 7 C37 bis C42 und Phenylgruppe 8 C43 bis C48.

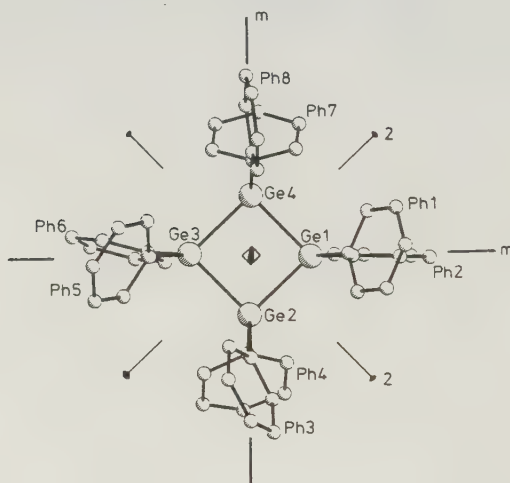


Abbildung 19: (Ph_2Ge)₄-Molekül mit eingezeichneten näherungsweise Symmetrieelementen

Das Gesamtmolekül besitzt in guter Näherung D_{2d} -Symmetrie ($\bar{4}2m$) mit der S_4 -Achse senkrecht zum Ge_4 -Ring, zwei Symmetrieebenen durch gegenüberliegende Ge-Atome, zwei 2-zähligen Achsen durch gegenüberliegende Ge-Ge-Bindungsmitten. Die strukturbeschreibenden Daten des Ge_4 -Rings sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

Tabelle 25: Konformation, Bindungslängen und Bindungswinkel des Ge_4 -Rings (Standardabweichungen der Ebenenabstände ± 0.2 pm, der Torsionswinkel $\pm 0.1^\circ$, der Ge-Ge-Abstände ± 0.2 pm, der Bindungswinkel $\pm 0.1^\circ$)

Abstände von der besten Ringebene [pm]	Ringfaltung [$^\circ$]	Ringtorsionswinkel [$^\circ$]	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
Ge1 -3.0	Ge1Ge2Ge3/	Ge4Ge1-Ge2Ge3 -2.8	Ge1-Ge2	245.8	Ge4-Ge1-Ge2	89.9
Ge2 +3.0	Ge1Ge4Ge3 3.9	Ge1Ge2-Ge3Ge4 +2.8	Ge2-Ge3	247.2	Ge1-Ge2-Ge3	90.3
Ge3 -3.0	Ge2Ge3Ge4/	Ge3Ge3-Ge4Ge1 -2.8	Ge3-Ge4	247.1	Ge2-Ge3-Ge4	89.4
Ge4 +3.0	Ge2Ge1Ge4 3.9	Ge3Ge4-Ge1Ge2 +2.8	Ge4-Ge1	<u>246.1</u>	Ge3-Ge4-Ge1	<u>90.2</u>
			Ge-Ge	246.5	Ge-Ge-Ge	90.0

Der Ge_4 -Ring bildet ein nahezu planares Quadrat (mittlere Abweichung von der least-squares-Ebene ± 3.0 pm, Faltungswinkel 3.9°). Die daraus resultierende angenäherte D_{4h} -Symmetrie wird durch die Stellung der Phenylgruppen zu D_{2d} reduziert. Carba-Cyclobutane sind meist wesentlich stärker gefaltet (Faltungswinkel 20 bis 40° ¹⁴⁵), und auch der analoge Si_4 -Ring im $(\text{Ph}_2\text{Si})_4$ und $(t\text{-BuMeSi})_4$ weicht deutlich von der Planarität ab (Faltungswinkel 12.8° ¹⁴⁶ und 36.8° ¹⁴⁷). Der mittlere Ge-Ge-Abstand von 246.5 pm ist geringfügig gegenüber den Ge-Ge-Abständen im homologen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$ (246.0 ¹⁹) aufgeweitet.

Die weitgehende Planarität des Ge_4 -Rings resultiert wahrscheinlich aus dem Bestreben von Bindungen an Ge-Atomen einer Winkelverengung unter 90° auszuweichen. In den planaren 4-gliedrigen Cyclen C_2Ge_2 des $(\text{Me}_3\text{SiCHGeCl}_2)_2$ ⁸⁷ und Fe_2Ge_2 des $[(\text{CO})_4\text{FeGeEt}_2]_2$ ⁸⁹ und dem gefalteten Ge_2Bi_2 -Cyclus im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_3\text{Bi}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ ⁴⁷ mit Germanium in 1,3-Stellung ist der endocyclische Winkel auf 94 , 105 bzw. 98° aufgeweitet. Die Konstellationen bedingen nicht-bindende 1,3-Ge...Ge-Abstände von nur noch 270 , 305 bzw. 323 pm. Im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ betragen die nicht-bindenden 1,3-Ge...Ge-Abstände 348 pm. Beim Germanium ist das nicht-bindende Ge...Ge-Potential offensichtlich "weicher" als das Winkeldeformationspotential; beim Kohlenstoff gilt eher der umgekehrte Trend^{148,149}.

Tabelle 26 enthält die strukturbeschreibenden Daten der Ringsubstituenten, Tabelle 27 die C-C-Abstände innerhalb der Phenylgruppen.

Alle acht Phenylsubstituenten stehen isoklin zum 4-Ring und symperiplanar untereinander. Bei Betrachtung der Phenylgruppenverdrillung können 2 Sets unterschieden werden: 4 Phenylgruppen ($\text{Ph}(1)$, $\text{Ph}(4)$, $\text{Ph}(5)$, $\text{Ph}(7)$) sind parallel streifend zum 4-Ring angeordnet, während die anderen 4 Phenylgruppen ($\text{Ph}(2)$, $\text{Ph}(3)$, $\text{Ph}(6)$, $\text{Ph}(8)$) nahezu senkrecht zur 4-Ringebene stehen. In beiden Sätzen sind die 4 Phenylgruppen durch die in Abbildung 19 eingezeichnete näherungsweise S_4 -Achse ($\bar{4}$) untereinander verbunden. Eine qualitativ völlig gleichartige Ausrichtung der Phenylgruppen findet sich auch im analogen $(\text{Ph}_2\text{Si})_4$ ¹⁴⁶, obgleich dieser 4-Ring stärker gefaltet ist und in einer völlig anderen Kristallstruktur vorliegt. Die in Abbildung 19 gezeigte Phenylgruppenverdrillung ist demnach optimal für diesen Verbindungstyp, so daß auch in Lösung mit einer D_{2d} -Molekülsymmetrie des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ gerechnet werden kann.

Tabelle 26

Anordnung der Phenylsubstituenten (Standardabweichungen der Torsionswinkel $\pm 0.1^\circ$, der Ge-C-Abstände $\pm 1 \text{ pm}$, der Bindungswinkel $\pm 0.3^\circ$)

Phenyl/ Atome	Torsionswinkel [°]		Phenylgruppenverdrillung [°]		Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ph1/C1-C6	C1Ge1-Ge2Ge3	+112.4	C2C1-Ge1Ge4	-49.9	Ge1-C1	195.8	C1-Ge1-Ge4	112.4
	-Ge2C13	-6.9	-Ge1Ge2	-151.8			-Ge2	116.3
	-Ge2C19	-130.5	-C7C8	79.1			-C7	107.5
Ph2/C7-C12	C7Ge1-Ge2Ge3	-119.6	C8C7-Ge1Ge4	-50.6	Ge1-C7	195.1	C7-Ge1-Ge4	114.0
	-Ge2C13	+121.1	-Ge1Ge2	+51.6			-Ge2	115.5
	-Ge2C19	-2.5						
Ph3/C13-C18	C13Ge2-Ge3Ge4	+120.4	C14C13-Ge2Ge1	+84.9	Ge2-C13	196.1	C13-Ge2-Ge1	114.4
	-Ge3C25	-0.6	-Ge2Ge3	-18.5			-Ge3	116.4
	-Ge3C31	-123.3	-C19C20	93.0			-C19	105.6
Ph4/C19-C24	C19Ge2-Ge3Ge4	-116.4	C20C19-Ge2Ge1	+28.3	Ge2-C19	197.6	C19-Ge2-Ge1	116.3
	-Ge3C25	+122.7	-Ge2Ge3	+131.3			-Ge3	113.9
	-Ge3C31	-0.1						
Ph5/C25-C30	C25Ge3-Ge4Ge1	+114.6	C26C25-Ge3Ge2	-60.6	Ge3-C25	196.2	C25-Ge3-Ge2	114.2
	-Ge4C37	-131.1	-Ge3Ge4	-163.8			-Ge4	119.3
	-Ge4C43	-3.7	-C31C32	73.8			-C31	105.7
Ph6/C31-C36	C31Ge3-Ge4Ge1	-120.4	C32C31-Ge3Ge2	-36.7	Ge3-C31	197.1	C31-Ge3-Ge2	115.4
	-Ge4C37	-6.1	-Ge3Ge4	+64.6			-Ge4	113.8
	-Ge4C43	+121.3						
Ph7/C37-C42	C37Ge4-Ge1Ge2	-113.0	C38C37-Ge4Ge3	+34.9	Ge4-C37	195.9	C37-Ge4-Ge3	113.6
	-Ge1C1	+127.9	-Ge4Ge1	+135.4			-Ge1	112.1
	-Ge1C7	+5.2	-C43C44	91.0			-C43	108.8
Ph8/C43-C48	C43Ge4-Ge1Ge2	+122.1	C48C43-Ge4Ge3	+48.0	Ge-C43	195.9	C43-Ge4-Ge3	116.2
	-Ge1C1	+2.9	-Ge4Ge1	-46.6			-Ge1	115.0
	-Ge1C7	-119.8						

Tabelle 27: C-C-Abstände in den Phenylgruppen des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ [pm] (Standardabweichung $\pm 2 \text{ pm}$)

Phenyl 1 Atom	Phenyl 2 C-C	Phenyl 3 Atom	Phenyl 4 C-C	Phenyl 5 Atom	Phenyl 6 C-C	Phenyl 7 Atom	Phenyl 8 C-C
C1-C2	140	C7-C8	139	C13-C14	139	C19-C20	136
C2-C3	142	C8-C9	142	C14-C15	143	C20-C21	147
C3-C4	136	C9-C10	137	C15-C16	138	C21-C22	131
C4-C5	142	C10-C11	139	C16-C17	138	C22-C23	133
C5-C6	144	C11-C12	143	C17-C18	146	C23-C24	155
C6-C1	139	C12-C7	138	C18-C13	137	C24-C19	141
C-C	140	C-C	139	C-C	140	C-C	140

5.3.1.2 Kristallstruktur des Octaphenylcyclotetragermans

Abbildung 20 stellt die Projektion der zx -Ebene der $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ -Kristallstruktur mit eingezeichneten y -Höhen der 4-Ringzentren dar.

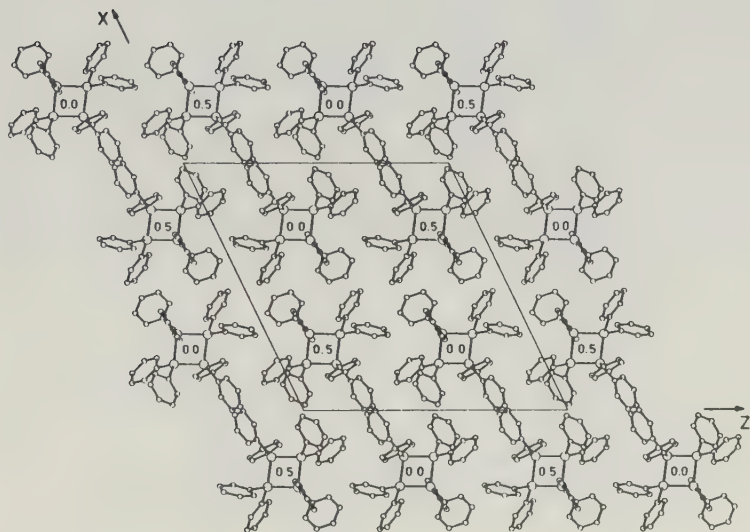


Abbildung 20: Kristallstruktur des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ in Projektion auf die xz -Ebene mit eingezeichneten y -Höhen der 4-Ringzentren. Vom Standpunkt der Raumerfüllung aus lassen sich die $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ -Moleküle als leicht abgeflachte Rotationsellipsoide beschreiben (Abbildung 21).



Abbildung 21: Raumerfüllendes Modell des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ -Moleküls

Entsprechend packen die Moleküle nach Art einer kubisch-innenzentrierten Kugelpackung mit (8+6)-Koordination. Die Moleküle sind so ausgerichtet, daß die Phenylgruppen intermolekular analog den intramolekularen weitgehend mit ihren Ringebenen senkrecht zueinander stehen.

5.3.2 Decaphenylcyclopentagerman (Ph_2Ge)₅

Vom Decaphenylcyclopentagerman konnten die Röntgenstrukturanalysen von zwei Modifikationen gelöst werden.

In der Elementarzelle des triklinen (Ph_2Ge)₅ sind zwei unabhängige Moleküle enthalten. Tabelle 28a enthält die Lageparameter und Temperaturfaktoren vom Molekül 1, Tabelle 28b vom Molekül 2. Die erste Ziffer der C-Atom-Numerierung ist identisch mit der Nummer des Ge-Atoms, zu dem die entsprechende Phenylgruppe gehört. Durch die folgenden Ziffern werden die zu den beiden Phenylgruppen eines Ge-Atoms gehörenden C-Atome durchnummeriert (Phenyl 1 C11 bis C16, Phenyl 2 C17 bis C112 usw.).

Das monokline (Ph_2Ge)₅ · 1 C_6H_6 enthält jeweils ein unabhängiges Molekül (Ph_2Ge)₅ und Benzol C_6H_6 in der Elementarzelle. Die Lageparameter und Temperaturfaktoren der gefundenen Atome sind in Tabelle 29 aufgeführt.

Vom monoklinen (Ph_2Ge)₅ liegt ein Diffraktometerdatensatz vor; die Struktur konnte jedoch noch nicht gelöst werden.

Für das monokline (Ph_2Ge)₅ · 1 C_5H_{10} konnte noch kein Datensatz zu dem vorhandenen Einkristall gesammelt werden.

Geeignete Einkristalle des (Ph_2Ge)₅ · 3 C_6H_6 für eine Diffraktometermessung wurden noch nicht erhalten. Die Struktur der plastisch kristallinen Modifikation des (Ph_2Ge)₅ ist in Kapitel 3.1 beschrieben.

Tabelle 28a: Lageparameter und Temperaturfaktoren der gefundenen
Atome des Moleküls 1 im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ triklin

ATOM	X	Y	Z	U
GE1	0.49107(8)	0.31860(6)	0.10957(5)	
GE2	0.35545(8)	0.30349(6)	0.01290(5)	
GE3	0.19654(8)	0.24677(6)	0.04228(5)	
GE4	0.25808(8)	0.16382(6)	0.11284(5)	
GE5	0.43073(8)	0.22849(6)	0.17235(5)	
C11	0.6351(4)	0.3078(3)	0.0993(3)	0.047(2)
C12	0.6571(4)	0.2791(3)	0.0420(3)	0.055(2)
C13	0.7598(4)	0.2698(3)	0.0386(3)	0.066(3)
C14	0.8405(4)	0.2893(3)	0.0923(3)	0.067(3)
C15	0.8185(4)	0.3180(3)	0.1496(3)	0.075(3)
C16	0.7158(4)	0.3273(3)	0.1531(3)	0.061(3)
C17	0.4969(5)	0.4161(2)	0.1569(3)	0.046(2)
C18	0.4130(5)	0.4309(2)	0.1846(3)	0.063(3)
C19	0.4118(5)	0.5013(2)	0.2142(3)	0.082(3)
C110	0.4945(5)	0.5569(2)	0.2161(3)	0.082(3)
C111	0.5784(5)	0.5421(2)	0.1885(3)	0.085(3)
C112	0.5796(5)	0.4717(2)	0.1589(3)	0.065(3)
C21	0.3995(5)	0.2451(3)	0.9440(3)	0.054(2)
C22	0.3944(5)	0.1701(3)	0.9409(3)	0.069(3)
C23	0.4333(5)	0.1300(3)	0.8947(3)	0.095(4)
C24	0.4773(5)	0.1649(3)	0.8515(3)	0.105(4)
C25	0.4824(5)	0.2399(3)	0.8546(3)	0.098(4)
C26	0.4435(5)	0.2800(3)	0.9008(3)	0.067(3)
C27	0.3190(6)	0.3943(2)	0.9840(3)	0.046(2)
C28	0.2369(6)	0.3858(2)	0.9314(3)	0.071(3)
C29	0.1966(6)	0.4465(2)	0.9130(3)	0.082(3)
C210	0.2385(6)	0.5157(2)	0.9473(3)	0.075(3)
C211	0.3206(6)	0.5242(2)	0.9999(3)	0.080(3)
C212	0.3609(6)	0.4635(2)	1.0183(3)	0.060(3)
C31	0.0882(5)	0.1974(3)	-0.0314(2)	0.048(2)
C32	-0.0131(5)	0.1768(3)	-0.0223(2)	0.071(3)
C33	-0.0890(5)	0.1325(3)	-0.0707(2)	0.092(4)
C34	-0.0636(5)	0.1088(3)	-0.1282(2)	0.085(3)
C35	0.0377(5)	0.1294(3)	-0.1372(2)	0.089(4)
C36	0.1136(5)	0.1737(3)	-0.0889(2)	0.075(3)
C37	0.1393(5)	0.3266(3)	0.0851(3)	0.048(2)
C38	0.0948(5)	0.3749(3)	0.0492(3)	0.071(3)
C39	0.0591(5)	0.4347(3)	0.0785(3)	0.093(4)
C310	0.0681(5)	0.4462(3)	0.1436(3)	0.091(4)
C311	0.1127(5)	0.3979(3)	0.1794(3)	0.082(3)
C312	0.1483(5)	0.3381(3)	0.1502(3)	0.067(3)
C41	0.1654(6)	0.1342(4)	0.1684(3)	0.058(2)
C42	0.2038(6)	0.0940(4)	0.2141(3)	0.080(3)
C43	0.1417(6)	0.0723(4)	0.2552(3)	0.110(4)
C44	0.0411(6)	0.0908(4)	0.2506(3)	0.109(5)
C45	0.0027(6)	0.1309(4)	0.2049(3)	0.117(5)
C46	0.0649(6)	0.1527(4)	0.1638(3)	0.090(4)
C47	0.2672(7)	0.0724(3)	0.0590(3)	0.057(2)
C48	0.1815(7)	0.0430(3)	0.0096(3)	0.093(4)
C49	0.1841(7)	-0.0209(3)	-0.0301(3)	0.120(5)
C410	0.2722(7)	-0.0556(3)	-0.0206(3)	0.113(5)
C411	0.3579(7)	-0.0262(3)	0.0287(3)	0.127(5)
C412	0.3553(7)	0.0377(3)	0.0685(3)	0.111(5)
C51	0.4250(5)	0.2865(3)	0.2535(2)	0.049(2)
C52	0.3324(5)	0.2899(3)	0.2754(2)	0.060(3)
C53	0.3330(5)	0.3381(3)	0.3299(2)	0.074(3)
C54	0.4263(5)	0.3828(3)	0.3626(2)	0.082(3)
C55	0.5189(5)	0.3794(3)	0.3407(2)	0.067(3)
C56	0.5182(5)	0.3312(3)	0.2862(2)	0.058(2)
C57	0.5327(5)	0.1622(3)	0.1952(3)	0.049(2)
C58	0.5315(5)	0.1363(3)	0.2516(3)	0.053(2)
C59	0.5995(5)	0.0885(3)	0.2708(3)	0.075(3)
C510	0.6686(5)	0.0668(3)	0.2336(3)	0.091(4)
C511	0.6699(5)	0.0927(3)	0.1772(3)	0.103(4)
C512	0.6019(5)	0.1405(3)	0.1580(3)	0.070(3)

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
GE1	0.0364(6)	0.0472(6)	0.0400(6)	0.0085(4)	0.0084(4)	0.0069(5)
GE2	0.0391(6)	0.0511(6)	0.0371(6)	0.0104(5)	0.0081(4)	0.0068(5)
GE3	0.0381(6)	0.0475(6)	0.0401(6)	0.0066(5)	0.0083(4)	0.0066(5)
GE4	0.0491(7)	0.0443(6)	0.0444(6)	0.0091(5)	0.0131(5)	0.0066(5)
GE5	0.0454(6)	0.0477(6)	0.0368(6)	0.0098(4)	0.0100(5)	0.0118(5)

Tabelle 28b: Lageparameter und Temperaturfaktoren der gefundenen Atome des Moleküls 2 im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ triklin

ATOM	X	Y	Z	U
GE6	0.87141(8)	0.31918(5)	0.67811(5)	
GE7	0.72420(8)	0.33699(5)	0.59766(5)	
GE8	0.72222(8)	0.24929(5)	0.50298(5)	
GE9	0.85182(8)	0.17070(5)	0.53332(5)	
GE10	0.88867(8)	0.19132(5)	0.64817(5)	
C61	0.8533(5)	0.3364(3)	0.7653(2)	0.044(2)
C62	0.7683(5)	0.3662(3)	0.7817(2)	0.057(2)
C63	0.7584(5)	0.3767(3)	0.8443(2)	0.083(3)
C64	0.8335(5)	0.3572(3)	0.8906(2)	0.079(3)
C65	0.9185(5)	0.3274(3)	0.8743(2)	0.075(3)
C66	0.9284(5)	0.3170(3)	0.8116(2)	0.058(2)
C67	-0.0005(4)	0.3830(3)	0.6738(3)	0.042(2)
C68	0.0584(4)	0.4278(3)	0.7285(3)	0.073(3)
C69	0.1521(4)	0.4714(3)	0.7270(3)	0.089(4)
C610	0.1868(4)	0.4703(3)	0.6707(3)	0.094(4)
C611	0.1278(4)	0.4255(3)	0.6160(3)	0.090(4)
C612	0.0341(4)	0.3819(3)	0.6175(3)	0.062(3)
C71	0.5889(4)	0.3155(3)	0.6230(3)	0.043(2)
C72	0.5146(4)	0.3620(3)	0.6141(3)	0.069(3)
C73	0.4178(4)	0.3458(3)	0.6307(3)	0.092(4)
C74	0.3953(4)	0.2832(3)	0.6562(3)	0.078(3)
C75	0.4695(4)	0.2367(3)	0.6652(3)	0.078(3)
C76	0.5663(4)	0.2528(3)	0.6485(3)	0.063(3)
C77	0.7344(5)	0.4341(3)	0.5730(3)	0.045(2)
C78	0.6620(5)	0.4418(3)	0.5196(3)	0.061(3)
C79	0.6676(5)	0.5078(3)	0.4973(3)	0.079(3)
C710	0.7455(5)	0.5661(3)	0.5284(3)	0.083(3)
C711	0.8178(5)	0.5585(3)	0.5817(3)	0.074(3)
C712	0.8123(5)	0.4924(3)	0.6040(3)	0.063(3)
C81	0.7712(5)	0.2948(3)	0.4359(2)	0.043(2)
C82	0.7420(5)	0.2563(3)	0.3745(2)	0.058(2)
C83	0.7859(5)	0.2817(3)	0.3270(2)	0.079(3)
C84	0.8591(5)	0.3456(3)	0.3408(2)	0.078(3)
C85	0.8883(5)	0.3841(3)	0.4022(2)	0.067(3)
C86	0.8444(5)	0.3587(3)	0.4497(2)	0.056(2)
C87	0.5776(4)	0.1962(3)	0.4724(3)	0.042(2)
C88	0.5089(4)	0.2173(3)	0.4238(3)	0.063(3)
C89	0.4047(4)	0.1823(3)	0.4051(3)	0.081(3)
C810	0.3692(4)	0.1262(3)	0.4350(3)	0.076(3)
C811	0.4378(4)	0.1051(3)	0.4836(3)	0.082(3)
C812	0.5420(4)	0.1401(3)	0.5023(3)	0.066(3)
C91	0.8082(5)	0.0685(2)	0.4917(3)	0.046(2)
C92	0.7274(5)	0.0481(2)	0.4380(3)	0.059(3)
C93	0.7067(5)	-0.0232(2)	0.4058(3)	0.071(3)
C94	0.7668(5)	-0.0743(2)	0.4273(3)	0.075(3)
C95	0.8476(5)	-0.0540(2)	0.4810(3)	0.064(3)
C96	0.8683(5)	0.0174(2)	0.5132(3)	0.060(3)
C97	0.9784(4)	0.2008(3)	0.5014(3)	0.043(2)
C98	0.9669(4)	0.1904(3)	0.4361(3)	0.071(3)
C99	1.0539(4)	0.2073(3)	0.4099(3)	0.081(3)
C910	1.1524(4)	0.2347(3)	0.4489(3)	0.075(3)
C911	1.1638(4)	0.2452(3)	0.5142(3)	0.066(3)
C912	1.0768(4)	0.2283(3)	0.5404(3)	0.052(2)
C01	0.7791(4)	0.1315(3)	0.6782(3)	0.042(2)
C02	0.7050(4)	0.0769(3)	0.6377(3)	0.062(3)
C03	0.6255(4)	0.0390(3)	0.6603(3)	0.082(3)
C04	0.6201(4)	0.0557(3)	0.7234(3)	0.081(3)
C05	0.6942(4)	0.1103(3)	0.7639(3)	0.077(3)
C06	0.7737(4)	0.1482(3)	0.7413(3)	0.068(3)
C07	0.0249(4)	0.1675(3)	0.6888(3)	0.046(2)
C08	0.0353(4)	0.0943(3)	0.6856(3)	0.065(3)
C09	0.1301(4)	0.0749(3)	0.7138(3)	0.086(4)
C010	0.2145(4)	0.1286(3)	0.7451(3)	0.080(3)
C011	0.2041(4)	0.2019(3)	0.7482(3)	0.075(3)
C012	0.1093(4)	0.2213(3)	0.7200(3)	0.063(3)

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
GE6	0.0395(6)	0.0401(6)	0.0381(6)	0.0024(4)	0.0061(4)	0.0042(5)
GE7	0.0399(6)	0.0333(5)	0.0416(6)	0.0048(4)	0.0081(4)	0.0058(4)
GE8	0.0419(6)	0.0343(6)	0.0382(6)	0.0061(4)	0.0070(4)	0.0062(4)
GE9	0.0464(6)	0.0339(6)	0.0393(6)	0.0042(4)	0.0087(5)	0.0094(4)
GE10	0.0399(6)	0.0397(6)	0.0412(6)	0.0098(4)	0.0069(4)	0.0070(4)

Tabelle 29: Lageparameter und Temperaturfaktoren der gefundenen Atome im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5\cdot\text{C}_6\text{H}_6$

ATOM	x	y	z	U
GE1	0.30759(7)	0.0350(1)	0.36097(7)	
GE2	0.32463(4)	0.0411(1)	0.26661(7)	
GE3	0.38414(5)	0.0977(1)	0.28989(7)	
GE4	0.40758(5)	0.0345(1)	0.38186(7)	
GE5	0.35824(5)	0.0346(1)	0.43584(7)	
C1	0.2697(3)	-0.0119(12)	0.3723(3)	0.024(3)
C2	0.2582(4)	-0.0113(12)	0.4302(3)	0.035(3)
C3	0.2254(4)	-0.0523(13)	0.4365(3)	0.043(4)
C4	0.2032(4)	-0.0354(13)	0.3875(3)	0.043(4)
C5	0.2115(4)	-0.0773(13)	0.3315(3)	0.040(4)
C6	0.2427(4)	-0.0341(13)	0.2715(3)	0.037(4)
C7	0.2975(4)	0.2222(11)	0.2732(3)	0.029(3)
C8	0.3071(4)	0.2979(13)	0.3355(3)	0.045(4)
C9	0.2998(6)	0.4072(17)	0.3466(13)	0.070(6)
C10	0.2344(5)	0.4332(15)	0.3945(9)	0.062(5)
C11	0.2754(4)	0.3560(17)	0.4326(17)	0.072(6)
C12	0.2321(4)	0.2572(13)	0.4227(7)	0.042(4)
C13	0.2222(4)	-0.1127(12)	0.2544(7)	0.035(4)
C14	0.2444(4)	-0.1742(13)	0.2997(8)	0.044(4)
C15	0.2470(5)	-0.2319(16)	0.2365(9)	0.064(5)
C16	0.2167(5)	-0.3247(14)	0.2642(8)	0.052(4)
C17	0.2945(5)	-0.2441(14)	0.2052(8)	0.045(5)
C18	0.2954(4)	-0.1574(12)	0.2127(7)	0.042(4)
C19	0.2766(5)	0.1047(10)	0.1951(5)	0.027(3)
C20	0.2651(4)	0.1574(12)	0.1592(7)	0.035(3)
C21	0.2451(4)	0.1945(13)	0.1674(9)	0.043(4)
C22	0.2565(4)	0.1900(14)	0.2323(3)	0.049(4)
C23	0.2871(4)	0.1424(14)	0.2678(3)	0.040(4)
C24	0.2032(4)	0.1006(12)	0.1364(7)	0.036(4)
C25	0.4105(4)	0.0440(12)	0.2205(7)	0.040(4)
C26	0.4404(6)	0.0936(17)	0.2137(10)	0.077(6)
C27	0.4625(3)	0.0594(24)	0.1756(14)	0.116(10)
C28	0.4515(7)	-0.0328(19)	0.1453(11)	0.095(7)
C29	0.4239(7)	-0.0839(19)	0.1494(11)	0.087(7)
C30	0.4020(5)	-0.0444(15)	0.1907(9)	0.060(5)
C31	0.3851(5)	0.2439(13)	0.2737(6)	0.046(4)
C32	0.3797(6)	0.2956(19)	0.2132(11)	0.074(7)
C33	0.3824(7)	0.4072(21)	0.2124(12)	0.096(7)
C34	0.3876(6)	0.4641(18)	0.2596(12)	0.084(7)
C35	0.3970(8)	0.4236(23)	0.3192(13)	0.108(9)
C36	0.3941(6)	0.3125(20)	0.3258(11)	0.086(7)
C37	0.4264(4)	-0.1053(12)	0.3718(7)	0.035(4)
C38	0.4168(5)	-0.1748(15)	0.3498(9)	0.056(5)
C39	0.4305(6)	-0.2950(17)	0.3675(10)	0.074(6)
C40	0.4574(6)	-0.2985(17)	0.3461(12)	0.077(6)
C41	0.4653(6)	-0.2094(17)	0.3231(10)	0.075(6)
C42	0.4510(5)	-0.1105(15)	0.2733(9)	0.057(5)
C43	0.4468(4)	-0.1177(12)	0.2311(7)	0.039(4)
C44	0.4636(8)	0.1830(22)	0.3900(13)	0.105(9)
C45	0.4957(9)	0.2724(24)	0.4192(15)	0.115(12)
C46	0.5066(7)	0.2125(21)	0.4720(13)	0.109(9)
C47	0.4973(17)	0.1452(20)	0.5102(17)	0.147(13)
C48	0.4603(9)	0.0862(26)	0.4755(15)	0.125(11)
C49	0.3595(4)	0.1468(13)	0.4702(7)	0.043(4)
C50	0.2731(5)	0.2413(16)	0.4657(9)	0.067(6)
C51	0.3702(7)	0.3271(21)	0.5274(12)	0.096(7)
C52	0.3525(7)	0.3067(19)	0.5757(11)	0.124(7)
C53	0.3389(6)	0.2129(18)	0.5628(10)	0.077(6)
C54	0.3429(5)	0.1301(16)	0.5438(9)	0.066(6)
C55	0.3559(4)	-0.1030(13)	0.4754(7)	0.040(4)
C56	0.3806(5)	-0.1137(14)	0.5247(8)	0.049(4)
C57	0.3926(5)	-0.2219(15)	0.5539(9)	0.055(5)
C58	0.3638(6)	-0.2993(16)	0.5257(10)	0.069(6)
C59	0.3301(4)	-0.2326(14)	0.4754(7)	0.042(4)
C60	0.3351(4)	-0.1857(13)	0.4475(8)	0.044(4)
C61	0.2415(16)	0.1273(29)	0.1956(22)	0.440(22)
C62	0.0361(16)	0.0331(29)	0.3093(22)	0.440(22)
C63	0.0362(16)	-0.2573(29)	0.2745(22)	0.440(22)
C64	0.0431(16)	-0.3492(29)	0.4333(22)	0.440(22)
C65	0.2487(16)	0.2479(29)	0.4632(22)	0.440(22)
C66	0.2472(16)	0.1345(29)	0.4275(22)	0.440(22)

ATOM	U11	U22	U33	U12	U13	U23
GE1	0.036(1)	0.031(1)	0.0215(9)	-0.0020(7)	0.0173(7)	0.0022(7)
GE2	0.038(1)	0.035(1)	0.0242(8)	-0.0037(7)	0.0146(7)	0.0025(5)
GE3	0.037(1)	0.041(1)	0.0274(9)	-0.0025(8)	0.0195(8)	-0.0001(8)
GE4	0.032(1)	0.043(1)	0.0260(9)	-0.0051(8)	0.0122(7)	-0.0011(9)
GE5	0.040(1)	0.038(1)	0.0231(8)	-0.0067(8)	0.0150(7)	-0.0015(8)

5.3.2.1 Molekülstruktur des Decaphenylcyclopentagermans triklin

Die Abbildungen 22 und 23 zeigen die beiden verschiedenen Moleküle im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ triklin. Die strukturellen Daten der beiden Ge_5 -Ringe sind in Tabelle 30 zusammengefaßt.

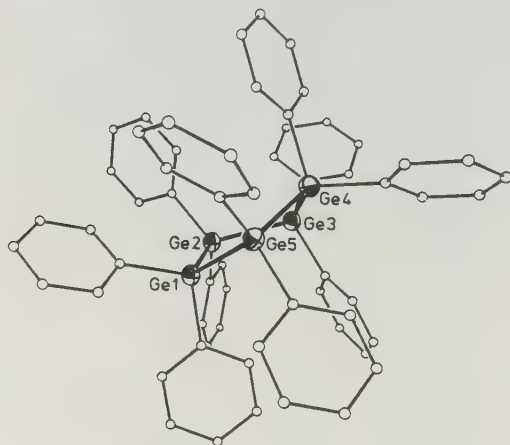


Abbildung 22: Molekül 1 des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ triklin

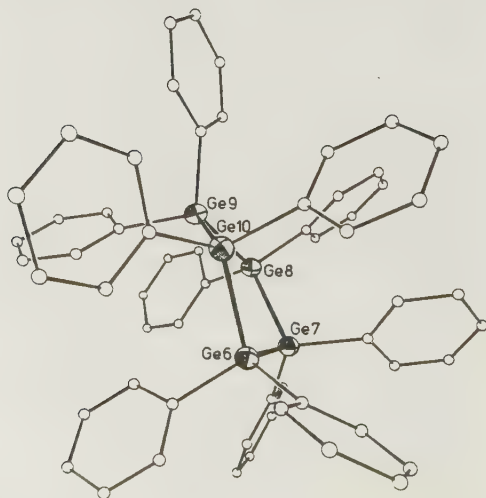


Abbildung 23: Molekül 2 des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ triklin

Beide 5-Ringe besitzen eine nicht-planare Konformation. Ge2, Ge1, Ge5, Ge4 sowie Ge6, Ge7, Ge8, Ge9 liegen jeweils fast in einer Ebene; Ge3 und Ge10 ragen um 89.9 (1) bzw. 86.9 (1) pm daraus hervor. Beim Molekül 1 weicht die Geometrie des Ge₅-Rings nur wenig von der idealen C_s-Symmetrie ab, beim Molekül 2 dagegen stärker (siehe Kapitel 5.3.2.3).

Tabelle 30: Konformation, Bindungslängen, Bindungswinkel und nicht bindende Ge-Ge-Abstände im (Ph₂Ge)₅ triklin (Standardabweichungen der Ebenenabstände ± 0.1 pm, der Torsionswinkel $\pm 0.07^\circ$, der Ge-Ge-Abstände ± 0.2 pm, der Bindungswinkel $\pm 0.07^\circ$)

Abstände d von der besten Ebene durch die vier ersten Atome [pm]	Pingtorsionswinkel [°]	Bindungslängen [pm]	Bindungswinkel [°]	nichtbindende endocyclische Abstände [pm]
Ge1 -1.4	Ge1Ge2-Ge3Ge4 -36.83	Ge1-Ge2 244.9	Ge1-Ge2-Ge3 103.47	Ge1 Ge3 385.0
Ge2 0.9	Ge2Ge3-Ge4Ge5 +35.93	Ge2-Ge3 245.5	Ge2-Ge3-Ge4 105.05	Ge1 Ge4 395.7
Ge4 -0.9	Ge3Ge4-Ge5Ge1 -21.02	Ge3-Ge4 244.9	Ge3-Ge4-Ge5 103.73	Ge2 Ge4 389.2
Ge5 1.4	Ge4Ge5-Ge1Ge2 -1.46	Ge4-Ge5 245.4	Ge4-Ge5-Ge1 106.84	Ge2 Ge5 395.2
Ge3 -89.9	Ge5Ge1-Ge2Ge3 +23.28	Ge5-Ge1 247.3	Ge5-Ge1-Ge2 106.80	Ge3 Ge5 385.7
$\Sigma d $ 94.5				
Ge6 4.4	Ge6Ge7-Ge8Ge9 +7.55	Ge6-Ge7 244.5	Ge6-Ge7-Ge8 106.10	Ge6 Ge8 392.1
Ge7 -7.0	Ge7Ge8-Ge9Ge10 +15.49	Ge7-Ge8 246.2	Ge7-Ge8-Ge9 107.14	Ge6 Ge9 387.4
Ge8 7.0	Ge8Ge9-Ge10Ge6 -32.67	Ge8-Ge9 245.0	Ge8-Ge9-Ge10 104.81	Ge7 Ge9 395.2
Ge9 -4.5	Ge9Ge10-Ge6Ge7 +37.35	Ge9-Ge10 244.0	Ge9-Ge10-Ge6 104.65	Ge7 Ge10 385.2
Ge10 -86.9	Ge10Ge6-Ge7Ge8 -27.42	Ge10-Ge6 245.5	Ge10-Ge6-Ge7 103.66	Ge8 Ge10 387.5
$\Sigma d $ 109.8				

Der strukturellen Beschreibung der Substituenten der 5-Ringe im (Ph₂Ge)₅ liegen die Daten aus Tabelle 31 zugrunde. In gewellten 5-Ringen mit C_s-Symmetrie kann man drei axiale (Ph3, Ph6, Ph8 im Molekül 1 und Ph12, Ph19, Ph18 im Molekül 2), drei äquatoriale (Ph4, Ph5, Ph7 im Molekül 1 und Ph11, Ph20, Ph17 im Molekül 2) und vier isokline (Ph1, Ph2, Ph9, Ph10 im Molekül 1 und Ph13, Ph14, Ph15, Ph16 im Molekül 2) Substituenten unterscheiden. Aus Gründen der Rechnerkapazität wurden die C-Atome einer Phenylgruppe nicht einzeln, sondern als vorgegebene geometrische Einheit (regelmäßiges Sechseck mit der Kantenlänge 139.5 pm) verfeinert (siehe Kapitel 7), weshalb sich die Angabe der einzelnen C-C-Abstände erübrigt. Die Ge-C-Abstände liegen mit 196.3 bis 198.6 pm (Molekül 1) und 196.0 bis 197.8 pm (Molekül 2) im Bereich, der auch bei anderen phenylsubstituierten Germaniumverbindungen gefunden wurde^{19,78,107,108,110,152,153}).

Tabelle 31: Anordnung der Phenylsubstituenten (Standardabweichungen der Torsionswinkel $\pm 0.5^\circ$, der Bindungswinkel $\pm 0.2^\circ$, der Ge-C-Bindungsängen ± 0.7 pm) in den beiden Molekülen im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$

Molekül 1		Torsionswinkel [$^\circ$]		Phenylgruppenverdrillung [$^\circ$]		Bindungsängen [pm]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
Phenyl / Atom									
Ph1/C11-C16 (isoklin)	C11Ge1-Ge2Ge3	145.9	C12C11-Ge1Ge5	71.3	Ge1-C11	197.8	C11-Ge1-Ge5	109.3	
	-Ge2C21	23.1	-Ge1Ge2	167.4			-Ge2	116.7	
	-Ge2C27	-99.3	-C17C18	119.8			-C17	107.9	
Ph2/C17-C112 (isoklin)	C17Ge1-Ge2Ge3	-92.6	C18C17-Ge1Ge5	110.3	Ge1-C17	196.5	C17-Ge1-Ge5	108.0	
	-Ge2C21	144.6	-Ge1Ge2	134.6			-Ge2	107.8	
	-Ge2C27	22.2							
Ph3/C21-C26 (axial)	C21Ge2-Ge3Ge4	82.3	C22C21-Ge2Ge1	104.7	Ge2-C21	196.6	C21-Ge2-Ge1	109.4	
	-Ge3C31	-40.8	-Ge2Ge3	139.5			-Ge3	114.8	
	-Ge3C37	-158.4	-C27C28	74.4			-C27	107.9	
Ph4/C27-C212 (äquatorial)	C27Ge2-Ge3Ge4	-159.3	C28C27-Ge2Ge1	4.2	Ge2-C27	198.6	C27-Ge2-Ge1	116.2	
	-Ge3C31	77.7	-Ge2Ge3	117.9			-Ge3	105.2	
	-Ge3C37	-40.0							
Ph5/C31-C36 (äquatorial)	C31Ge3-Ge4Ge5	158.6	C32C31-Ge3Ge2	13.5	Ge3-C31	196.4	C31-Ge3-Ge2	112.3	
	-Ge4C41	-77.7	-Ge3Ge4	105.0			-Ge4	112.9	
	-Ge4C47	39.1	-C37C38	99.0			-C37	107.9	
Ph6/C37-C312 (axial)	C37Ge3-Ge4Ge5	-79.1	C38C37-Ge3Ge2	109.9	Ge3-C37	196.9	C37-Ge3-Ge2	105.1	
	-Ge4C41	44.6	-Ge3Ge4	4.4			-Ge4	112.5	
	-Ge4C47	161.4							
Ph7/C41-C46 (äquatorial)	C41Ge4-Ge5Ge1	-147.5	C42C41-Ge4Ge3	7.4	Ge4-C41	196.3	C41-Ge4-Ge3	116.5	
	-Ge5C51	-32.4	-Ge4Ge5	126.6			-Ge5	112.1	
	-Ge5C57	86.4	-C47C48	80.2			-C47	104.9	
Ph8/C47-C412 (axial)	C47Ge4-Ge5Ge1	94.4	C48C47-Ge4Ge3	132.7	Ge4-C47	197.7	C47-Ge4-Ge3	107.0	
	-Ge5C51	-150.5	-Ge4Ge5	19.3			-Ge5	112.8	
	-Ge5C57	-31.7							
Ph9/C51-C56 (isoklin)	C51Ge5-Ge1Ge2	-122.1	C52C51-Ge5Ge1	63.1	Ge5-C51	197.8	C51-Ge5-Ge4	104.9	
	-Ge1C11	110.8	-Ge5Ge4	179.3			-Ge1	113.4	
	-Ge1C17	-6.3	-C57C58	78.6			-C57	104.5	
Ph10/C57-C512 (isoklin)	C57Ge5-Ge1Ge2	124.2	C58C57-Ge5Ge1	29.9	Ge5-C57	198.5	C57-Ge5-Ge4	113.9	
	-Ge1C11	-2.9	-Ge5Ge4	92.3			-Ge1	113.1	
	-Ge1C17	-120.1							
Molekül 2									
Ph11/C61-C66 (äquatorial)	C61Ge6-Ge7Ge8	-147.7	C62C61-Ge6Ge10	-125.2	Ge6-C61	196.3	C61-Ge6-Ge10	109.7	
	-Ge7C71	-30.0	-Ge6Ge7	-8.2			-Ge7	116.0	
	-Ge7C77	94.2	-C67C68	63.3			-C67	107.5	
Ph12/C67-C612 (axial)	C67Ge6-Ge7Ge8	90.3	C68C67-Ge6Ge10	-118.2	Ge6-C67	196.0	C67-Ge6-Ge10	110.2	
	-Ge7C71	-152.1	-Ge6Ge7	128.3			-Ge7	109.7	
	-Ge7C77	-27.9							
Ph13/C71-C712 (isoklin)	C71Ge7-Ge8Ge9	-112.2	C72C71-Ge7Ge6	135.9	Ge7-C71	196.8	C71-Ge7-Ge6	111.4	
	-Ge8Ge9	133.1	-Ge7Ge8	-107.7			-Ge8	108.3	
	-Ge8C87	10.3	-C77C78	119.6			-C77	108.3	
Ph14/C77-C712 (isoklin)	C77Ge7-Ge8Ge9	131.3	C78C77-Ge7Ge6	168.7	Ge7-C77	197.2	C77-Ge7-Ge6	115.5	
	-Ge8C81	16.7	-Ge7Ge8	51.0			-Ge8	106.8	
	-Ge8C87	-106.2							
Ph15/C81-C86 (isoklin)	C81Ge8-Ge9Ge10	136.1	C82C81-Ge8Ge7	-159.3	Ge8-C81	197.1	C81-Ge8-Ge7	113.5	
	-Ge9C91	-96.5	-Ge8Ge9	84.4			-Ge9	104.4	
	-Ge9C97	16.9	-C87C88	125.5			-C87	110.7	
Ph16/C87-C812 (isoklin)	C87Ge8-Ge9Ge10	-103.3	C88C87-Ge8Ge7	97.5	Ge8-C87	196.8	C87-Ge8-Ge7	107.8	
	-Ge9C91	24.1	-Ge8Ge9	-144.0			-Ge9	113.5	
	-Ge9C97	137.5							
Ph17/C91-C96 (isoklin)	C91Ge9-Ge10Ge6	-158.7	C92C91-Ge9Ge8	17.1	Ge9-C91	197.0	C91-Ge9-Ge8	113.6	
	-Ge10Co1	-43.8	-Ge9Ge10	138.5			-Ge10	115.8	
	-Ge10Co7	76.4	-C97C98	85.0			-C97	102.6	
Ph18/C97-C912 (axial)	C97Ge9-Ge10Ge6	84.5	C98C97-Ge9Ge8	-66.1	Ge9-C97	196.9	C97-Ge9-Ge8	108.5	
	-Ge10Co1	-160.6	-Ge9Ge10	179.0			-Ge10	111.5	
	-Ge10Co7	-40.3							
Ph19/Co1-Co6 (axial)	Co1Ge10-Ge6Ge7	-79.7	Co2Co1-Ge10Ge9	10.7	Ge10-Co1	197.8	Co1-Ge10-Ge9	110.2	
	-Ge6C61	44.8	-Ge10Ge6	124.0			-Ge6	107.2	
	-Ge6C67	163.0	-Co7Co8	89.3			-Co7	106.3	
Ph20/Co7-Co12 (äquatorial)	Co7Ge10-Ge6Ge7	163.3	Co8Co7-Ge10Ge9	-72.6	Ge10-Co7	197.2	Co7-Ge10-Ge9	115.0	
	-Ge6C61	-72.2	-Ge10Ge6	167.1			-Ge6	113.2	
	-Ge6C67	46.0							

Die Anordnung der Phenylgruppen innerhalb der Moleküle ist so, daß jeweils zwei 6-Ringebenen entweder nahezu "parallel" oder nahezu senkrecht zueinander stehen. Die C-Ge-C-Bindungswinkel im Molekül 1 liegen ebenso wie die endocyclischen Bindungswinkel Ge-Ge-Ge deutlich niedriger als der Tetraederwinkel (104.5 - 107.9°). Im Molekül 2 trifft dies bis auf den Winkel am Ge8 (110.7°) ebenfalls zu (102.6 - 108.3°).

5.3.2.2 Molekülstruktur des Decaphenylcyclopentagermans im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot \text{Benzol}$

Abbildung 24 stellt eine Zeichnung des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ -Moleküls im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot \text{Benzol}$ dar. Die Abstände, Winkel und Torsionswinkel des Ge_5 -Rings sind in Tabelle 32 aufgeführt.

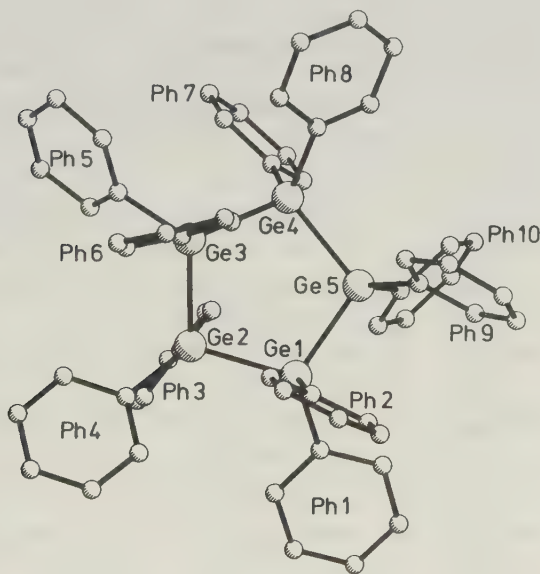


Abbildung 24: Molekülzeichnung des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot \text{Benzol}$

Die Ringgeometrie liegt zwischen C_2 - und C_s -Symmetrie. Die vier Atome Ge3, Ge4, Ge5 und Ge1 liegen fast in einer Ebene, Ge2 ragt aus dieser um 95.6 pm hervor.

Die Lage der Phenylgruppen zum Ge_5 -Ring wird durch die Daten in Tabelle 33 beschrieben. Die Phenylgruppen Ph1, Ph4, Ph5 stehen "äquatorial", Ph2, Ph3, Ph6 "axial" und Ph7, Ph8, Ph9, Ph10 "isoklin" (siehe Kapitel 5.3.2.3). Die Stellung benachbarter Phenylgruppen

zueinander ist wiederum entweder nahezu "parallel" oder nahezu senkrecht. Der C-Ge-C-Bindungswinkel variiert von 103.1 bis 110.2°. Die C-C-Bindungsabstände sind in Tabelle 34 aufgelistet. Die Ge-C-Abstände liegen im Normalbereich von 192.8-199.3 pm.

Tabelle 32: Konformation, Bindungslängen, Bindungswinkel und nicht-bindende Ge-Ge-Abstände des Ge₅-Rings im (Ph₂Ge)₅ Benzol (Standardabweichungen der Ebenenabstände ±0.2 pm, der Torsionswinkel ±0.1°, der Ge-Ge-Abstände ±0.3 pm, der Bindungswinkel ±0.1°)

Abstände d von der besten Ebene durch die ersten 4 Atome [pm]	Ringtorsionswinkel [°]	Bindungslängen [pm]	Bindungswinkel [°]	nichtbindende endocyclische Abstände [pm]
Ge3 -4.5	Ge1Ge2-Ge3Ge4 40.9	Ge1-Ge2 243.8	Ge1-Ge2-Ge3 102.5	Ge1 Ge3 380.7
Ge4 6.9	Ge2Ge3-Ge4Ge5 -29.8	Ge2-Ge3 244.2	Ge2-Ge3-Ge4 104.3	Ge1 Ge4 394.3
Ge5 -6.9	Ge3Ge4-Ge5Ge1 7.3	Ge3-Ge4 246.6	Ge3-Ge4-Ge5 105.0	Ge2 Ge4 386.6
Ge1 4.5	Ge4Ge5-Ge1Ge2 18.0	Ge4-Ge5 247.3	Ge4-Ge5-Ge1 106.1	Ge2 Ge5 389.6
Ge2 95.6	Ge5Ge1-Ge2Ge3 -36.3	Ge5-Ge1 246.6	Ge5-Ge1-Ge2 105.5	Ge3 Ge5 391.6
Σ I d 118.4				

Tabelle 33: Anordnung der Phenylsubstituenten (Standardabweichungen der Torsionswinkel ±1.0°, der Ge-C-Abstände ±1.5 pm, der Bindungswinkel ±0.7°) im (Ph₂Ge)₅ Benzol

Phenyl / Atom	Torsionswinkel [°]	Phenylgruppenverdrillung [°]	Bindungslängen [pm]	Bindungswinkel [°]
Ph1/C1-C6	C1Ge1-Ge2Ge3 -162.3 -Ge2C13 -47.3 -Ge2C19 72.7	C2C1-Ge1Ge5 41.4 -Ge1Ge2 162.5 -C7C8 69.7	Ge1-C1 192.8	C1-Ge1-Ge5 114.4 -Ge2 113.5 -C7 104.9
Ph2/C7-C12	C7Ge1-Ge2Ge3 78.4 -Ge2C13 -166.7 -Ge2C19 -46.7	C8C7-Ge1Ge5 101.3 -Ge1Ge2 -13.4	Ge1-C7 196.0	C7-Ge1-Ge5 105.4 -Ge2 113.1
Ph3/C13-C18	C13Ge2-Ge3Ge4 -70.9 -Ge3C25 51.0 -Ge3C31 168.0	C14C13-Ge2Ge1 -67.1 -Ge2Ge3 42.8 -C19C20 101.3	Ge2-C13 198.4	C13-Ge2-Ge1 105.5 -Ge3 109.8 -C19 108.1
Ph4/C19-C24	C19Ge2-Ge3Ge4 167.7 -Ge3C25 -70.3 -Ge3C31 46.6	C20C19-Ge2Ge1 -9.9 -Ge2Ge3-129.0	Ge2-C19 195.3	C19-Ge2-Ge1 116.6 -Ge3 113.8
Ph5/C25-C30	C25Ge3-Ge4Ge5 -153.0 -Ge4C37 -31.9 -Ge4C43 81.1	C26C25-Ge3Ge2 158.9 -Ge3Ge4 -83.4 -C31C32 112.9	Ge3C25 198.6	C25-Ge3-Ge2 113.7 -Ge4 111.7 -C31 105.0
Ph6/C31-C36	C31Ge3-Ge4Ge5 88.7 -Ge4C37 -150.2 -Ge4C43 -37.2	C32C31-Ge3Ge2 -76.3 -Ge3Ge4 168.1	Ge3-C31 195.1	C31-Ge3-Ge2 109.2 -Ge4 113.1
Ph7/C37-C42	C37Ge4-Ge5Ge1 -108.8 -Ge5C49 137.6 -Ge5C55 14.3	C38C37-Ge4Ge3-123.7 -Ge4Ge5 -8.5 -C43C44 93.1	Ge4-C37 197.6	C37-Ge4-Ge3 106.5 -Ge5 113.9 -C43 103.1
Ph8/C43-C48	C43Ge4-Ge5Ge1 132.9 -Ge5C49 19.2 -Ge5C55 -104.1	C44C43-Ge4Ge3 -11.7 -Ge4Ge5-132.4	Ge4-C43 195.0	C43-Ge4-Ge3 113.9 -Ge5 114.5
Ph9/C49-C54	C49Ge5-Ge1Ge2 138.3 -Ge1C1 -96.3 -Ge1C7 18.4	C50C49-Ge5Ge4 32.9 -Ge5Ge1 -82.1 -C55C56 66.3	Ge5-C49 195.4	C49-Ge5-Ge4 114.0 -Ge1 103.9 -C55 110.2
Ph10/C55-C60	C55Ge5-Ge1Ge2 -101.7 -Ge1C1 23.7 -Ge1C7 138.3	C56C55-Ge5Ge4 77.1 -Ge5Ge1-164.7	Ge5-C55 199.3	C55-Ge5-Ge4 108.8 -Ge1 113.8

Tabelle 34: C-C-Abstände [pm] im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ -Benzol (Standardabweichung ± 2 pm)

C1-C2	142	C7-C8	139	C13-C14	136	C19-C20	141	C25-C26	141
C2-C3	142	C8-C9	146	C14-C15	139	C20-C21	139	C26-C27	143
C3-C4	137	C9-C10	139	C15-C16	143	C21-C22	140	C27-C28	139
C4-C5	138	C10-C11	140	C16-C17	137	C22-C23	138	C28-C29	134
C5-C6	140	C11-C12	141	C17-C18	138	C23-C24	140	C29-C30	150
C6-C1	144	C12-C7	142	C18-C13	141	C24-C19	144	C30-C25	134
C31-C32	138	C37-C38	139	C43-C44	138	C49-C50	136	C55-C56	146
C32-C33	144	C38-C39	144	C44-C45	146	C50-C51	147	C56-C57	143
C33-C34	129	C39-C40	139	C45-C46	136	C51-C52	138	C57-C58	134
C34-C35	142	C40-C41	139	C46-C47	132	C52-C53	135	C58-C59	138
C35-C36	144	C41-C42	143	C47-C48	148	C53-C54	141	C59-C60	145
C36-C31	140	C42-C37	142	C48-C43	133	C54-C49	141	C60-C55	136

5.3.2.3 Vergleich der Molekülstrukturen der 5-gliedrigen Homocyclen

Die in Kapitel 5.3.2.1 und 5.3.2.2 beschriebenen Ge_5 -Ringe sind, wie die Summen der Absolutbeträge der Ebenenabstände ($\sum |d|$) zeigen, unterschiedlich stark gewellt: im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ triklin Molekül 1 94.5 pm und Molekül 2 109.8 pm, im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot 1$ Benzol 118.3 pm.

In Abbildung 25 sind neben den schematischen Darstellungen der idealen Briefumschlag- und Halbsessel-Konformation eines 5-Rings die Torsionswinkeldiagramme der untersuchten Germaniumhomocyclen abgebildet.

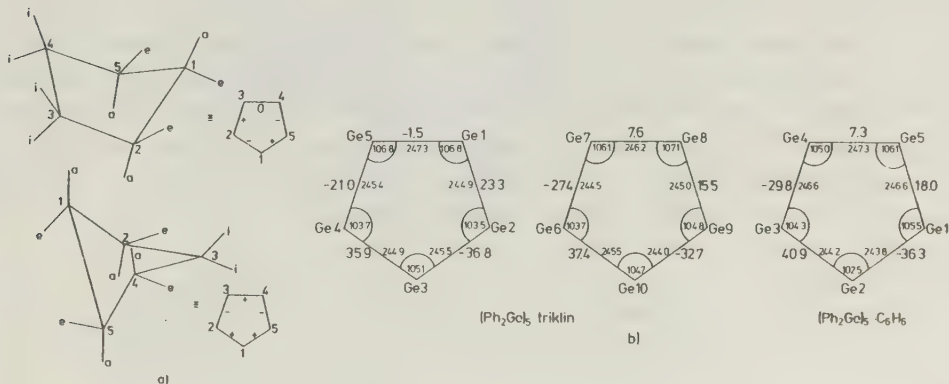


Abbildung 25: a) Schematische Darstellung der Briefumschlag- (C_1) und Halbsesselkonformation (C_2) eines 5-Ringes nach FUCHS¹⁵⁰), Vorzeichen der Torsionswinkel innerhalb des rechten Ringes (i=isokliner, a=axialer, e=äquatorialer Substituent)
b) Torsionswinkeldiagramm der Ge_5 -Ringe

Der Asymmetrieparameter Δ_{C_s, C_2} §) gibt an, ob ein gewellter, beliebig großer Ring eher durch angenäherte C_s - oder C_2 -Symmetrie beschrieben werden kann. Demnach kommt Molekül 1 im $(Ph_2Ge)_5$ triklin der idealen Briefumschlagkonformation sehr nahe ($\Delta C_s=1.8$, $\Delta C_2=16.4$). Molekül 2 und der Ge_5 -Ring im $(Ph_2Ge)_5 \cdot Benzol$ haben eine Ringkonformation, die zwischen der C_s - und C_2 -Symmetrie liegt ($\Delta C_s=9.1$, $\Delta C_2=6.7$ für Molekül 2 im $(Ph_2Ge)_5$ triklin und $\Delta C_s=9.0$, $\Delta C_2=8.9$ im $(Ph_2Ge)_5 \cdot Benzol$). Die mit dem $(Ph_2Ge)_5 \cdot Benzol$ isostrukturale Siliciumverbindung besitzt ebenfalls eine zwischen C_s und C_2 liegende Ringkonformation ($\Delta C_s=9.0$, $\Delta C_2=9.3$)¹⁵⁴). Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden die Substituenten für alle Ringe entsprechend der Briefumschlagkonformation (3 axiale, 3 äquatoriale, 4 isokline Substituenten) benannt.

Die Bindungslängen von 3 nach 4 ($Ge5-Ge1=247.3$ pm, $Ge7-Ge8=246.2$ pm im $(Ph_2Ge)_5$ triklin, $Ge4-Ge5=247.3$ pm im $(Ph_2Ge)_5 \cdot Benzol$) sind bei allen Molekülen deutlich größer als die übrigen Abstände innerhalb der Ringe. Dies ist sicherlich auf die isokline, bzw. näherungsweise isokline Stellung der Substituenten an den Positionen 3 und 4 zurückzuführen. Beim oben beschriebenen $(Ph_2Ge)_4$, in dem alle Ringsubstituenten isoklin stehen, sind die Ge-Ge-Abstände ebenfalls größer als in anderen phenylsubstituierten Polygermanen^{19,107,108,110}).

Die Aufweitungen der endocyclischen Bindungswinkel an den Positionen 3 und 4 ($\angle Ge4-Ge5-Ge1=106.8^\circ$, $\angle Ge5-Ge1-Ge2=106.8^\circ$ im Molekül 1 und $\angle Ge6-Ge7-Ge8=106.1^\circ$, $\angle Ge7-Ge8-Ge9=107.1^\circ$ im Molekül 2 des $(Ph_2Ge)_5$ triklin und $\angle Ge4-Ge5-Ge1=106.1^\circ$, weniger deutlich $\angle Ge3-Ge4-Ge5=105.0^\circ$ im $(Ph_2Ge)_5 \cdot Benzol$) sind wahrscheinlich durch den gleichen konformativen Effekt bedingt.

§) Asymmetrieparameter Δ_{C_s, C_2} nach DUAX et al.¹⁵⁵:

$$\Delta C_s = \sqrt{(\phi_i + \phi'_i)^2 / m} \quad , \quad \Delta C_2 = \sqrt{(\phi_i - \phi'_i)^2 / m}$$

ϕ_i, ϕ'_i = Paar von Ringtorsionswinkeln, die über das Symmetrieelement (C_s, C_2) verbunden sind

m=Anzahl der Torsionswinkelpaare in einem (2m)- bzw. (2m+1)-Ring

$\Delta C_s, C_2=0$ ideale C_s - bzw. C_2 -Symmetrie

Ein Vergleich der hier gefundenen Zusammenhänge mit theoretische Rechnungen für Cyclopentan, in denen eine entsprechende Korrelation zwischen Ringtorsionswinkeln und endocyclischen Bindungswinkeln für die C_5 -Symmetrie gefunden wurde¹⁵¹⁾, ist nicht sinnvoll, da zum einen die Substituenten (Wasserstoff bzw. Phenyl), zum anderen die Abstands- und Winkelpotentiale von Germanium und Kohlenstoff sicherlich zu unterschiedlich sind.

Eine Wechselwirkung zwischen Substituent und vicinalem Ringatom, die beim Cyclopentan nicht beobachtet werden kann, macht sich bemerkbar in der Aufweitung von C-Ge-Ge-Bindungswinkeln im Fall einer angenähert symperiplanaren Stellung der Phenylgruppe zum vicinalen Ge-Atom (z.B.: $\angle C20C19-Ge2Ge1 = 9.9^\circ$, $\angle C19-Ge2-Ge1 = 116.6^\circ$).

5.3.2.4 Kristallstruktur des Decaphenylcyclopentagermans triklin

Abbildung 26 zeigt die Projektion der xy-Ebene der $(Ph_2Ge)_5$ -Kristallstruktur mit eingezeichneten z-Höhen der 5-Ringzentren.

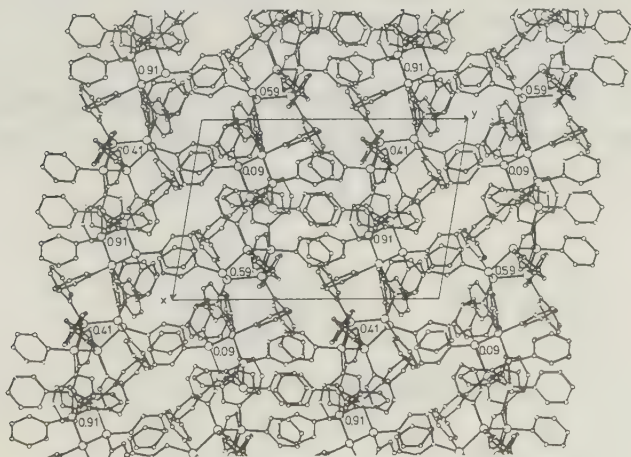


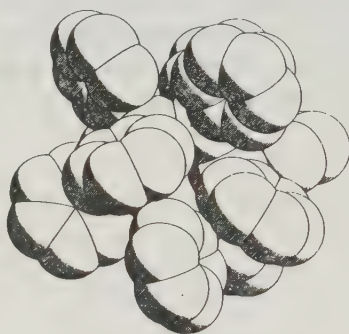
Abbildung 26: Kristallstruktur des $(Ph_2Ge)_5$ triklin in Projektion auf die xy-Ebene mit eingezeichneten z-Höhen der 5-Ringzentren

Die kompakten rotationsellipsoiden Moleküle (Abbildung 27) besitzen eine (8+6)-Koordination nach Art eines kubisch innenzentrierten Gitters. Das Zentralatom in $z=0.91$ ist würfelförmig von den acht nächsten Nachbarmolekülen in $z=0.41$, $z=1.09$ und $z=1.41$ und oktaederförmig von sechs etwas weiter entfernten Molekülen in $z=0.59$, $z=0.91$ und $z=1.59$ umgeben.

Für die intermolekulare Phenylgruppenorientierung trifft wie beim 4-Ring eine weitgehend Senkrecht- oder Parallelanordnung zu.



Molekül 1



Molekül 2

Abbildung 27: Raumerfüllende Modelle der beiden Moleküle im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ triklin

5.3.2.5 Kristallstruktur des Decaphenylcyclopentagermans-Monobenzol

Die Projektion der zx -Ebene der Kristallstruktur des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot \text{Benzol}$ ist in Abbildung 28 dargestellt.

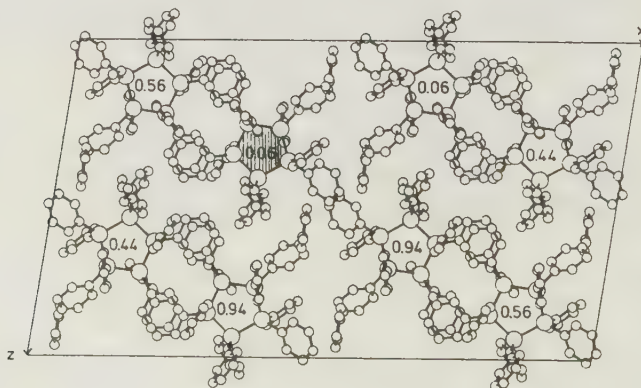


Abbildung 28: Kristallstruktur des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot \text{Benzol}$ in Projektion auf die zx -Ebene mit eingezeichneten y -Höhen der 5-Ring-

Das fast kugelförmige rotationsellipsoide Molekül (Abbildung 29) ist von zehn $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ -Molekülen koordiniert. Die Packung läßt sich nicht auf ein einfaches Modell wie beim $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ und $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ triklin zurückführen. Das Koordinationspolyeder wird am besten durch ein trigonales Prisma um das Zentralmolekül (schraffierter 5-Ring in Abbildung 28, $z=1.06$) mit den sechs Molekülen in $z=0.56$, 0.44 , 1.56 , 1.44 , 1.06 und 0.94 , zwei Koordinationsstellen über den Dreiecksflächen in $z=0.94$ und 0.94 und zwei weiteren Koordinationsstellen über zwei der drei Rechteckflächen in $z=0.06$ und 2.06 beschreiben. Die niedrigere Koordination bedingt eine geringere Packungsdichte, die von den Kristallbenzolmolekülen ausgeglichen wird. Diese finden sich in der Mitte eines von sechs $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ -Molekülen gebildeten dreiseitigen Prismas, das nicht identisch ist mit dem das $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ -Molekül koordinierenden. Abbildung 28 zeigt anschaulich sowohl die inter-, als auch die intramolekulare Senkrecht-"Parallel"-Stellung der Phenylgruppen zueinander. Die geringere Packungsdichte macht sich auch in dem extrem hohen Temperaturfaktor des Benzolmoleküls bemerkbar, das offensichtlich um eine mittlere Lage mehrere unterschiedliche Positionen einnehmen kann.



Abbildung 29: Raumerfüllendes Modell des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ -Moleküls im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot \text{Benzol}$

5.3.3 Decaphenylchalkogenatetragermacyclopentane $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$ ($\text{X}=\text{S},\text{Se}$)

Von der Verbindung $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$ liegen zwei Diffraktometerdatensätze vom $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}\cdot\text{C}_5\text{H}_{10}$ und vom $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ vor. Die Strukturen konnten bis jetzt noch nicht gelöst werden, da sich wegen der großen Gitterkonstanten Reflexüberlagerungen bei der Messung ergaben und diese nicht ausreichend korrigiert werden konnten. Ebenfalls wegen zu geringer Diffraktometerauflösung wurde vom $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$ orthorhombisch ($b=11640\text{ pm}$!) kein Datensatz gesammelt.

Das in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ kristallisierende $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ enthält ein unabhängiges Molekül in der Elementarzelle. Die Lageparameter und Temperaturfaktoren der gefundenen Atome sind in Tabelle 35 enthalten.

Die Elementarzelle des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ (RG: $\text{C}2/\text{c}$) ist aus vier Molekülen aufgebaut und besitzt daher nur ein halbes unabhängiges $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ -Molekül, dessen andere Hälfte durch eine 2-zählige Achse erzeugt wird. In Tabelle 36 sind die Lageparameter und Temperaturfaktoren der gefundenen Atome aufgelistet.

Tabelle 35: Lageparameter und Temperaturfaktoren der Atome des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$

ATOM	X	Y	Z	U
GE1	0.6382(1)	0.16782(9)	0.27583(6)	
GE2	0.5299(1)	0.3515(1)	0.19843(6)	
GE3	0.3171(1)	0.3057(1)	0.21286(6)	
GE4	0.3074(1)	0.15783(9)	0.32959(6)	
S	0.5065(2)	0.0338(2)	0.3235(1)	
C1	0.2116(9)	0.9218(8)	0.7855(5)	0.051(2)
C2	0.0867(10)	0.9268(9)	0.7774(5)	0.066(3)
C3	0.0227(11)	0.0212(10)	0.1721(6)	0.079(3)
C4	0.0053(11)	0.9745(10)	0.1143(6)	0.082(3)
C5	0.1191(13)	0.0233(11)	0.8927(6)	0.086(3)
C6	0.2270(11)	0.9694(9)	0.8414(6)	0.071(3)
C7	0.3116(9)	0.7886(8)	0.6432(5)	0.052(2)
C8	0.3621(11)	0.8326(10)	0.5706(6)	0.071(3)
C9	0.6722(13)	0.2049(12)	0.4657(7)	0.097(4)
C10	0.8058(12)	0.3345(10)	0.3964(7)	0.082(3)
C11	0.7540(13)	0.2895(12)	0.4676(7)	0.098(4)
C12	0.2295(11)	0.7039(10)	0.6006(6)	0.072(3)
C13	0.4703(10)	0.4964(9)	0.7645(6)	0.065(2)
C14	0.5723(13)	0.6012(12)	0.1830(7)	0.096(4)
C15	0.5838(15)	0.7110(14)	0.2111(9)	0.122(5)
C16	0.5564(14)	0.7025(13)	0.2803(8)	0.109(4)
C17	0.5114(15)	0.6141(14)	0.3360(8)	0.122(5)
C18	0.4959(13)	0.4999(12)	0.3103(7)	0.094(3)
C19	0.3586(9)	0.6442(9)	0.8998(5)	0.058(2)
C20	0.4007(12)	0.6545(11)	0.9600(7)	0.088(3)
C21	0.6888(15)	0.3346(13)	0.9721(8)	0.111(4)
C22	0.8153(13)	0.3412(12)	0.9670(7)	0.097(4)
C23	0.8564(13)	0.3560(11)	0.0265(7)	0.096(4)
C24	0.7684(11)	0.3615(10)	0.0946(6)	0.077(3)
C25	0.6829(10)	0.7824(9)	0.8645(5)	0.063(2)
C26	0.6241(11)	0.9116(10)	0.8597(6)	0.075(3)
C27	0.3759(13)	0.0222(11)	0.0847(7)	0.092(3)
C28	0.3179(13)	0.0917(12)	0.0266(7)	0.095(4)
C29	0.2618(13)	0.2151(12)	0.0185(7)	0.099(4)
C30	0.2571(12)	0.2843(11)	0.0749(7)	0.087(3)
C31	0.1685(10)	0.4497(9)	0.2173(5)	0.059(2)
C32	0.1506(12)	0.4326(10)	0.2106(6)	0.082(3)
C33	0.9379(13)	0.5356(13)	0.2163(7)	0.100(4)
C34	0.9528(12)	0.6464(11)	0.2298(6)	0.089(3)
C35	0.0693(12)	0.6641(11)	0.2342(6)	0.085(3)
C36	0.1806(11)	0.5641(10)	0.2271(6)	0.074(3)
C37	0.7995(9)	0.9657(8)	0.6507(5)	0.056(2)
C38	0.7500(10)	0.0813(9)	0.6757(5)	0.063(2)
C39	0.1710(12)	0.8290(10)	0.3432(6)	0.079(3)
C40	0.0483(12)	0.8555(10)	0.3850(6)	0.060(3)
C41	0.0023(11)	0.9688(11)	0.4082(6)	0.082(3)
C42	0.9253(11)	0.9413(9)	0.6080(5)	0.068(3)
C43	0.7330(10)	0.7609(9)	0.5657(5)	0.060(2)
C44	0.6988(11)	0.8271(10)	0.5203(6)	0.077(3)
C45	0.2773(13)	0.2281(12)	0.5426(7)	0.092(3)
C46	0.2169(14)	0.3518(13)	0.5361(8)	0.109(4)
C47	0.1745(16)	0.4226(15)	0.4755(9)	0.131(5)
C48	0.1992(13)	0.3665(12)	0.4097(7)	0.102(4)

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
GE1	0.0509(7)	0.0504(6)	0.0552(7)	-0.0144(5)	-0.0095(5)	-0.0126(5)
GE2	0.0581(7)	0.0487(6)	0.0597(7)	-0.0098(5)	-0.0093(5)	-0.0136(5)
GE3	0.0549(7)	0.0515(6)	0.0611(8)	-0.0111(5)	-0.0129(6)	-0.0095(5)
GE4	0.0531(7)	0.0469(6)	0.0593(7)	-0.0132(5)	-0.0064(5)	-0.0112(5)
S	0.053(1)	0.045(1)	0.085(2)	-0.012(1)	-0.014(1)	-0.010(1)

Tabelle 36: Lageparameter und Temperaturfaktoren der Atome des
 $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$

ATOMPARAMETER DES ULTRAFINEN TETRAPHÄNYLGESELENACYCLOPENTAN

ATOM	X	Y	Z	U11	U22	U33	U23	U15	U12
Se1	0,3667(5)	0,5154(5)	0,15207(5)	0,0347(2)	0,0376(3)	0,0370(2)	0,0015(2)	0,0027(2)	0,0012(2)
Se2	0,03270(5)	0,14562(5)	0,18235(5)	0,0372(2)	0,0347(2)	0,0349(2)	-0,0001(2)	0,0052(2)	0,0019(2)
C1	0,3301(4)	0,5111(4)	0,2310(4)	0,0315(6)	0,0352(4)	0,0776(6)	0,0000	0,0005(5)	0,0000
C2	0,2582(4)	0,5171(5)	0,2324(4)	0,0371(2)	0,0339(2)	0,0406(2)	-0,002(2)	0,005(2)	-0,001(2)
C3	0,3531(4)	0,5359(5)	0,2560(5)	0,050(3)	0,079(4)	0,108(5)	0,016(4)	-0,025(3)	0,002(5)
C4	0,3865(4)	0,5712(4)	0,1702(5)	0,039(3)	0,117(6)	0,090(5)	-0,008(4)	0,008(3)	0,003(5)
C5	0,5201(5)	0,5880(4)	0,0985(4)	0,056(4)	0,149(7)	0,085(5)	-0,004(5)	0,030(4)	-0,025(4)
C6	0,2510(4)	0,5076(3)	0,0937(5)	0,048(3)	0,108(5)	0,044(3)	0,002(3)	0,008(2)	-0,020(4)
C7	0,1094(5)	0,5348(2)	0,3567(3)	0,040(2)	0,050(2)	0,049(3)	0,013(2)	-0,004(2)	-0,005(2)
C8	0,3362(4)	0,5999(3)	0,0179(4)	0,066(4)	0,049(4)	0,080(4)	-0,031(3)	-0,009(3)	-0,017(3)
C9	0,0096(6)	0,4110(4)	-0,0038(5)	0,095(5)	0,119(6)	0,089(5)	-0,045(5)	-0,015(4)	-0,025(5)
C10	0,3574(5)	0,3712(5)	-0,1300(5)	0,068(4)	0,142(8)	0,081(5)	-0,004(5)	-0,025(4)	0,014(5)
C11	0,0128(6)	0,3074(4)	-0,1140(4)	0,105(6)	0,115(6)	0,056(4)	-0,016(4)	-0,013(4)	0,055(5)
C12	0,0218(4)	0,2871(5)	-0,0298(3)	0,085(4)	0,075(4)	0,037(3)	0,006(3)	-0,001(2)	-0,014(3)
C13	0,1445(3)	0,1242(2)	0,1360(2)	0,039(2)	0,040(2)	0,034(2)	-0,001(2)	0,000(2)	0,005(2)
C14	0,2159(3)	0,1415(3)	0,1559(3)	0,048(3)	0,059(3)	0,048(3)	0,001(2)	0,007(2)	0,004(2)
C15	0,2951(4)	0,0962(3)	0,1375(3)	0,047(3)	0,079(4)	0,055(3)	-0,007(3)	0,002(2)	0,016(3)
C16	0,5016(4)	0,0573(3)	0,1861(3)	0,054(3)	0,062(3)	0,059(3)	-0,015(3)	-0,007(3)	0,014(2)
C17	0,2329(4)	0,3128(3)	0,2359(4)	0,049(4)	0,074(4)	0,003(3)	0,003(3)	-0,005(3)	0,017(3)
C18	0,1527(4)	0,0624(2)	0,2346(3)	0,065(3)	0,040(2)	0,059(3)	0,004(2)	0,005(2)	0,007(2)
C19	0,0600(5)	0,1311(2)	0,4065(2)	0,045(2)	0,037(2)	0,037(2)	-0,000(2)	0,003(2)	0,002(2)
C20	0,1490(4)	0,1820(5)	0,4176(3)	0,051(3)	0,073(4)	0,060(3)	0,016(3)	-0,006(2)	-0,003(3)
C21	0,2180(4)	0,1592(3)	0,4815(4)	0,057(4)	0,076(4)	0,077(4)	0,011(3)	-0,016(3)	-0,001(3)
C22	0,1781(5)	0,1061(3)	0,5579(4)	0,090(5)	0,074(4)	0,065(4)	0,008(3)	0,014(3)	0,006(4)
C23	0,1107(5)	0,0767(3)	0,5305(4)	0,088(5)	0,076(4)	0,066(4)	0,032(3)	-0,009(3)	0,007(4)
C24	0,3602(4)	0,0778(2)	0,4650(3)	0,072(4)	0,056(3)	0,047(3)	0,016(2)	0,006(3)	0,004(3)

5.3.3.1 Molekülstruktur des Octaphenylthiatetragermacyclopentans

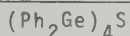


Abbildung 30 zeigt das $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ -Molekül. Die Zuordnung der C-Atome ist für Phenylgruppe 1 C1-C6, Phenylgruppe 2 C7-C12, Phenylgruppe 3 C13-C18, Phenylgruppe 4 C19-C24, Phenylgruppe 5 C25-C30, Phenylgruppe 6 C31-C36, Phenylgruppe 7 C37-C42 und Phenylgruppe 8 C43-C48.

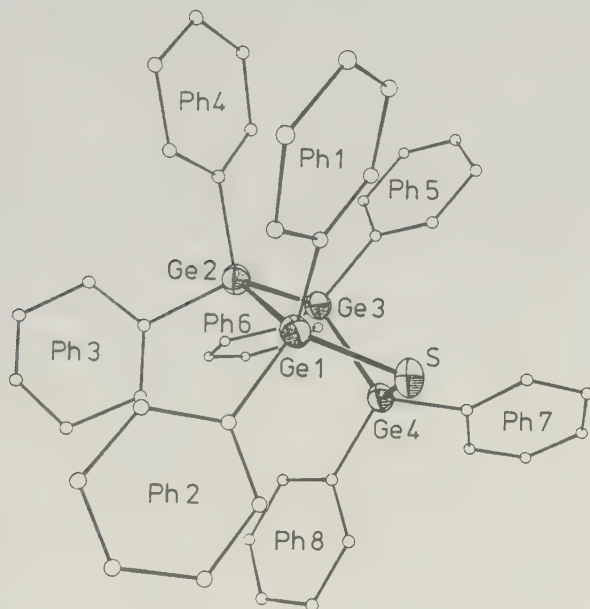


Abbildung 30: Molekülzeichnung des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$

Der 5-Ring Ge_4S besitzt Briefumschlagkonformation, wie beim Vergleich der Asymmetrieparameter (siehe Kapitel 5.3.2.3) eindeutig zu erkennen ist: $\Delta C_s = 4.5$ und $\Delta C_2 = 16.9$. Die den Ge_4S -Ring beschreibenden Daten sind in Tabelle 37 zusammengefaßt. Die vier Atome S, Ge1, Ge2 und Ge3 liegen nahezu in einer Ebene, aus der Ge4 um 96.6 pm herausragt. Die gegenüber dem apikalen Ringatom (Ge4, Pos. 1 Abbildung 25a) liegende Ge-Ge-Bindung (Ge1-Ge2, Pos. 3-4 Abbildung 25a) ist, wie bei den Ge_5 -Ringen, signifikant länger als die übrigen Ge-Ge-Abstände. Der mittlere Ge-S-Abstand von 224 pm liegt im Normalbereich von 218-228 pm für Ge-S-Ge-Brückenbindungen (220.2-226.1 pm¹⁴⁴), Übersicht in Ref. 156.

Tabelle 37: Konformation, Bindungslängen und Bindungswinkel des Ge_4S -Rings (Standardabweichungen der Ebenenabstände ± 0.1 (S ± 0.3) pm, Torsionswinkel $\pm 0.1^\circ$, Atomabstände ± 0.3 pm, Bindungswinkel $\pm 0.1^\circ$)

Abstände d von der besten Ebene durch die ersten 4 Atome [pm]		Ringtorsionswinkel [°]	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]		nichtbindende endocyclische Abstände [pm]			
Ge1	-1.8	Ge1Ge2-Ge3Ge4	-22.3	Ge1-Ge2	245.4	Ge1-Ge2-Ge3	102.5	Ge1	Ge3	381.8
Ge2	1.7	Ge2Ge3-Ge4S	40.9	Ge2-Ge3	244.3	Ge2-Ge3-Ge4	100.1	Ge1	Ge4	352.6
Ge3	-1.1	Ge3Ge4-SGe1	-43.3	Ge3-Ge4	244.6	Ge3-Ge4-S	105.4	Ge2	Ge4	374.8
S	1.2	Ge4S-Ge1Ge2	28.0	Ge4-S	225.0	Ge4-S-Ge1	103.8	Ge2	S	382.7
Ge4	-96.6	SGe1-Ge2Ge3	-2.0	S-Ge1	223.0	S-Ge1-Ge2	109.5	Ge3	S	373.6
Σ kdl		102.4								

Der relativ große Bereich der endocyclischen Winkel am Germanium erstreckt sich über 9.4° und zeigt, daß die Germaniumatome nicht nur durch die Konformation des 5-Ringes, sondern auch durch ihre verschiedenen Stellungen zum S-Atom beeinflusst werden.

Der Bindungswinkel am Schwefel stimmt mit anderen M-S-M-Winkeln (M=Element der 4.HG) überein^{97,157}). Der von KREBS et al.¹⁴⁴) diskutierte Normalbereich dieses Winkels von 106.8 bis 113.3° gilt sicherlich nur für ionische Verbindungen, nicht aber für kovalente, für die ein Normalbereich von 98 - 104° anzunehmen ist. Aus diesem Grund muß man den großen Ge-S-Ge-Winkel von 110.7 bzw. 111.2° im $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{S}$ als einen durch hohe sterische Beanspruchung seitens der Phenylgruppen aufgeweiteten Bindungswinkel am Schwefel diskutieren. Der vom Ge-S-Ge-Winkel im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ verursachte kurze Ge1...Ge4-Abstand von 352.6 pm bestätigt die oben gemachte Aussage (Kapitel 5.3.1.1) über das weiche nicht-bindende Abstandspotential des Germaniums.

Tabelle 38 enthält Torsionswinkel, Bindungslängen und Bindungswinkel der vier isoklinen (Ph1, Ph2, Ph3, Ph4), zwei axialen (Ph5, Ph8) und zwei äquatorialen (Ph6, Ph7) Phenylgruppen. Die Ebenen der Phenylgruppen einer Diphenylgermylengruppe stehen nahezu senkrecht aufeinander; die symperiplanaren Ph1 und Ph4, sowie Ph2 und Ph3 sind im Gegensatz zu den isoklinen Phenylgruppen des 4-Rings $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ "parallel" ausgerichtet.

Es wurden Ge-C-Abstände von 193.7 bis 198.7 pm gefunden entsprechend dem oben diskutierten Normalbereich. Die C-C-Abstände sind in Tabelle 39 zusammengestellt.

Die exocyclischen Bindungswinkel am Germanium variieren sehr stark von 101.4 bis 118.5° und werden überwiegend durch die Stellung der Phenylgruppen zueinander und zum 5-Ring beeinflusst. Der kleine Winkel C37-Ge4-S ist auf die periplanare Stellung der Phenylgruppe Ph7 zum vicinalen Schwefel zurückzuführen. Die gleiche Phenylgruppe steht zum vicinalen Germanium kinal und bedingt die verhältnismäßig große Aufweitung des C37-Ge4-Ge3-Winkels auf 118.5°.

Tabelle 38: Anordnung der Phenylsubstituenten (Standardabweichungen der Torsionswinkel $\pm 0.5^\circ$, der Ge-C-Abstände ± 1 pm, der Bindungswinkel $\pm 0.3^\circ$) im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$

Phenyl / Atom	Torsionswinkel [°]		Phenylgruppenverdrillung [°]		Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ph1/C1-C6 isoklin	C1Ge1-Ge2Ge3	117.5	C2C1-Ge1S	-128.9	Ge1-C1	195.2	C1-Ge1-S	105.9
	-Ge2C13	-120.5	-Ge1Ge2	113.3			-Ge2	109.1
	-Ge2C19	-5.1	-C7C8	54.4			-C7	110.9
Ph2/C7-C12 isoklin	C7Ge1-Ge2Ge3	-118.7	C8C7-Ge1S	-3.8	Ge1-C7	195.8	C7-Ge1-S	108.2
	-Ge2C13	3.3	-Ge1Ge2	117.6			-Ge2	113.0
	-Ge2C19	118.7						
Ph3/C13-C18 isoklin	C13Ge2-Ge3Ge4	-94.4	C14C13-Ge2Ge1	130.6	Ge2-C13	198.7	C13-Ge2-Ge1	107.7
	-Ge3C25	151.2	-Ge2Ge3	-115.7			-Ge3	115.3
	-Ge3C31	25.8	-C19C20	58.5			-C19	108.4
Ph4/C19-C24 isoklin	C19Ge2-Ge3Ge4	136.5	C20C19-Ge2Ge1	118.7	Ge2-C19	196.4	C19-Ge2-Ge1	105.1
	-Ge3C25	22.1	-Ge2Ge3	6.0			-Ge3	116.8
	-Ge3C31	-103.3						
Ph5/C25-C30 axial	C25Ge3-Ge4S	74.7	C26C25-Ge3Ge2	76.7	Ge3-C25	195.9	C25-Ge3-Ge2	110.3
	-Ge4C37	-37.8	-Ge3Ge4	-32.1			-Ge4	108.7
	-Ge4C43	-166.6	-C31C32	132.3			-C31	109.4
Ph6/C31-C36 äquatorial	C31Ge3-Ge4S	-164.7	C32C31-Ge3Ge2	167.2	Ge3-C31	197.1	C31-Ge3-Ge2	116.5
	-Ge4C37	82.8	-Ge3Ge4	-78.8			-Ge4	111.4
	-Ge4C43	-46.0						
Ph7/C37-C42 äquatorial	C37Ge4-SGe1	167.3	C38C37-Ge4Ge3	85.9	Ge4-C37	194.7	C37-Ge4-Ge3	118.5
			-Ge4S	-28.7			-S	101.4
			-C43C44	88.8			-C43	108.6
Ph8/C43-C48 axial	C43Ge4-SGe1	-78.4	C44C43-Ge4Ge3	-157.2	Ge4-C43	193.7	C43-Ge4-Ge3	113.2
			-Ge4S	-40.4			-S	108.7

Tabelle 39: C-C-Abstände in den Phenylgruppen des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ [pm] (Standardabweichungen ± 2 pm)

Phenyl 1 Atom C-C	Phenyl 2 Atom C-C	Phenyl 3 Atom C-C	Phenyl 4 Atom C-C	Phenyl 5 Atom C-C	Phenyl 6 Atom C-C	Phenyl 7 Atom C-C	Phenyl 8 Atom C-C
C1-C2 140	C7-C8 138	C13-C14 139	C19-C20 138	C25-C26 142	C31-C32 139	C37-C38 141	C43-C44 138
C2-C3 142	C8-C9 140	C14-C15 149	C20-C21 142	C26-C27 143	C32-C33 146	C38-C39 141	C44-C45 142
C3-C4 140	C9-C10 139	C15-C16 127	C21-C22 138	C27-C28 139	C33-C34 138	C39-C40 137	C45-C46 136
C4-C5 139	C10-C11 137	C16-C17 136	C22-C23 138	C28-C29 135	C34-C35 136	C40-C41 138	C46-C47 139
C5-C6 143	C11-C12 141	C17-C18 153	C23-C24 141	C29-C30 145	C35-C36 143	C41-C42 141	C47-C48 147
C6-C1 136	C12-C7 140	C18-C13 138	C24-C19 138	C30-C25 143	C36-C31 138	C42-C37 141	C48-C43 142

5.3.3.2 Molekülstruktur des Octaphenylselenatetragermacyclopentans (Ph_2Ge)₄Se

Die 2-zählige kristallographische Achse verläuft durch das Se-Atom und die Ge2-Ge2'-Bindung des (Ph_2Ge)₄Se-Moleküls (Abbildung 31), das somit ideale C_2 -Symmetrie besitzt. Die Molekel wird dadurch chiral und kommt in der Kristallstruktur ($C2/c$) in zwei Enantiomeren vor.

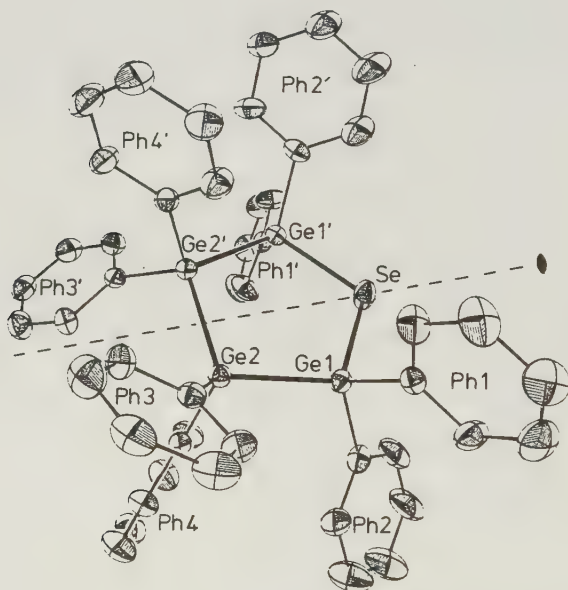


Abbildung 31: Molekülzeichnung des (Ph_2Ge)₄Se mit angedeuteter 2-zähliger Achse

Die unabhängigen Atome sind Se, Ge1 mit Ph1 (C1-C6) und Ph2 (C7-C12), sowie Ge2 mit Ph3 (C13-C18) und Ph4 (C19-C24). Die strukturbeschreibenden Daten des 5-Rings sind in Tabelle 4o zusammengestellt.

Der fast ebene Ge_4Se -Ring hat Twist-Konformation (Halbsessel, C_2) mit geringen Abweichungen der Twistatome Ge2 und Ge2' von der Ebene durch die drei Scheitelatome Ge1, Se und Ge1'. Daraus resultiert eine nahezu symperiplanare Anordnung der Ringatome zueinander.

Tabelle 40: Konformation, Bindungslängen und Bindungswinkel des Ge_4Se -Rings (Standardabweichungen der Ebenenabstände ± 0.04 pm, Torsionswinkel $\pm 0.03^\circ$, Atomabstände ± 0.1 pm, Bindungswinkel $\pm 0.04^\circ$)

Abstände d von der Ebene durch die ersten 3 Atome [pm]	Ringtorsionswinkel [°]	Bindungslängen [pm]	Bindungswinkel [°]	nichtbindende endocyclische Abstände [pm]
Ge1 0.0	Ge1 Se-Ge1Ge2 3.49	Se-Ge1 237.3	Ge1 -Se-Ge1 106.34	Se Ge2 395.9
Se 0.0	SeGe1-Ge2Ge2 -9.01	Ge1-Ge2 244.8	Se-Ge1-Ge2 110.43	Ge1 Ge1 379.8
Ge1 0.0	Ge1Ge2-Ge2 Ge1 10.61	Ge2-Ge2 243.7	Ge1-Ge2-Ge2 105.84	Ge1 Ge2 389.7
Ge2 -14.04	Ge2Ge2 -Ge1 Se -9.01			
Ge2 14.04	Ge2 Ge1 -SeGe1 3.49			
$\Sigma d $ 28.08				

Die Ge-Ge-Abstände sind trotz symperiplanarer Stellung der Substituenten kleiner als 245 pm. Der Ge-Se-Abstand im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ liegt an der oberen Grenze des Normalbereichs (234-237 pm) für metallorganische Ge-Se-Verbindungen (234.2-236.3 pm im $(\text{Ph}_2\text{GeSe})_3$, 233.9-236.0 pm im $(\text{PhGe})_4\text{Se}_6^{78)}$).

Die angenäherte Planarität des 5-Rings gestattet es dem Germanium, möglichst große endocyclische Bindungswinkel anzunehmen und damit diese den entsprechenden Winkeln in offenkettigen und spannungsfreien cyclischen Polygermanen (114.2° im $\text{I}-(\text{Ph}_2\text{Ge})_4-\text{I}^{110}$), 120.3° im $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2\text{GePh}_2^{110}$), $111.5-113.2^\circ$ im $(\text{Me}_2\text{Ge})_6^{18}$), $111.4-114.3^\circ$ bzw. $113.0-114.7^\circ$ im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6^{19}$) anzugleichen. Das Bestreben der Ge-Atome bewirkt aber gleichzeitig eine Aufweitung des Bindungswinkels am 2-fach koordinierten Selen gegenüber Vergleichswerten: $102-105^\circ$ im $(\text{Ph}_2\text{GeSe})_3^{78}$), $101-104^\circ$ im $(\text{PhGe})_4\text{Se}_6^{78}$) 95° , im $(\text{H}_3\text{Ge})_2\text{Se}^{158}$), $103-105^\circ$ im $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{Se}^{159}$), 101° im $(\text{Me}_2\text{SnSe})_3^{160}$), $102-104^\circ$ im $(\text{MeSn})_4\text{Se}_6^{161}$), $93-97^\circ$ im $\text{Me}_6\text{Sn}_3\text{Se}_2^{162}$).

Tabelle 41 enthält die Torsionswinkel, Winkel und Abstände der Phenylsubstituenten; Tabelle 42 die C-C-Abstände in den Phenylgruppen. Die Phenylgruppen lassen sich nicht, wie in Abbildung 25a für die ideale C_2 -Symmetrie dargestellt, in axiale, äquatoriale und isokline Substituenten einteilen, da durch die angenäherte Planarität des Ge_4Se -Ringes nur isokline Substituentenstellungen möglich sind. Die Ebenen aller vicinalen und geminalen Phenylgruppen im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ -Molekül stehen in sehr guter Näherung senkrecht zueinander. Der Ge-Ge-Abstand wird durch diese offensichtlich optimale Phenylgruppenanordnung trotz symperiplanarer Stellung und durch die Ringerweiterung seitens des Selen nicht wesentlich vergrößert.

Die Ge-C-Abstände liegen in einem kleinen Bereich von 195-197 pm. Die relativ große Schwankung der exocyclischen Bindungswinkel am Germanium zeigt, daß ein konformativer Ausgleich im wesentlichen über diese Winkel stattfindet.

Tabelle 41: Anordnung der Phenylsubstituenten (Standardabweichungen der Torsionswinkel $\pm 0.2^\circ$, der Ge-C-Abstände ± 0.5 pm, der Bindungswinkel $\pm 0.2^\circ$) im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$

Phenyl / Atom	Torsionswinkel [°]		Phenylgruppenverdrillung [°]		Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ph1/C1-C6	C1Ge1-Ge2Ge2'	109.9	C2C1-Ge1Se	71.0	Ge1-C1	196.9	C1-Ge1-Se	105.3
	-Ge2C13	-13.2	-Ge1Ge2	-51.0			-Ge2	115.3
	-Ge2C19	-133.4	-C7C8	96.9			-C7	106.9
Ph2/C7-C12	C7Ge1-Ge2Ge2'	-128.4	C8C7-Ge1Se	16.8	Ge1-C7	196.6	C7-Ge1-Se	107.7
	-Ge2C13	108.4	-Ge1Ge2	137.8			-Ge2	110.9
	-Ge2C19	-11.7						
Ph3/C13-C18	C13Ge2'-Ge2' Ge1'	133.5	C14C13-Ge2Ge1	-29.1	Ge2-C13	195.9	C13-Ge2-Ge1	112.1
	-Ge2' C13'	103.7	-Ge2Ge2'	-148.3			-Ge2	112.8
	-Ge2' C19'	18.8	-C19C20	87.3			-C19	109.6
Ph4/C19-C24	C19Ge2'-Ge2' Ge1'	-104.0	C20C19-Ge2Ge1	-63.6	Ge2-C19	195.1	C19-Ge2-Ge1	106.7
	-Ge2' C13'	18.8	-Ge2Ge2'	50.5			-Ge2	109.6
	-Ge2' C19'	141.3						

Tabelle 42: C-C-Abstände in den Phenylgruppen des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ [pm] (Standardabweichungen ± 0.9 pm)

Phenyl 1 Atom C-C	Phenyl 2 Atom C-C	Phenyl 3 Atom C-C	Phenyl 4 Atom C-C
C1-C2 138.9	C7-C8 140.7	C13-C14 139.4	C19-C20 140.3
C2-C3 141.2	C8-C9 139.8	C14-C15 140.5	C20-C21 139.8
C3-C4 137.5	C9-C10 139.4	C15-C16 137.7	C21-C22 138.2
C4-C5 138.6	C10-C11 137.3	C16-C17 137.4	C22-C23 138.1
C5-C6 140.2	C11-C12 141.2	C17-C18 140.7	C23-C24 141.9
C6-C1 138.9	C12-C7 138.4	C18-C13 140.5	C24-C19 140.6

5.3.3.3 Kristallstruktur des Octaphenylthiatetragermacyclopentans

Abbildung 32 zeigt eine Projektion der zx -Ebene der $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ -Kristallstruktur mit eingezeichneten y -Höhen der 5-Ringzentren.

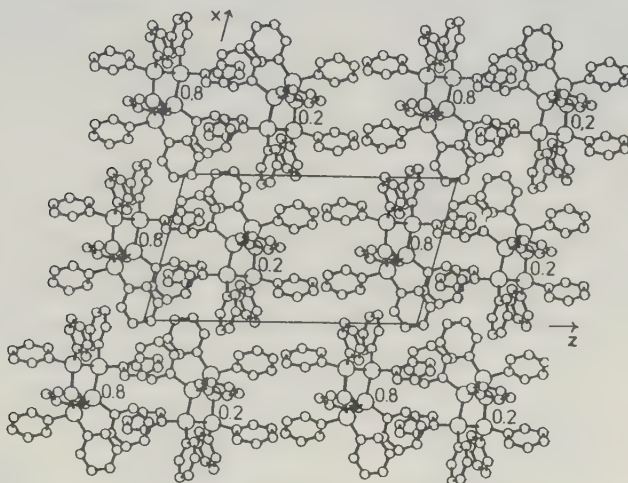


Abbildung 32: Kristallstruktur des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ in Projektion auf die zx -Ebene mit eingezeichneten y -Höhen der 5-Ringzentren

Die Molekeln packen nach Art einer kubisch-dichtesten Kugelpackung mit 12-Koordination. Eine der Schichtenfolgen ABCA ist senkrecht zur (101) -Richtung angeordnet. Die Abstände der 5-Ringzentren als Eckpunkte des verzerrten Koordinationspolyeders um die Molekel in der Mitte erstrecken sich von 900 bis 1500 pm. Die kürzesten intermolekularen Abstände zwischen Ringatomen sind Schwefel-Schwefel-Abstände, die jedoch mit 910 pm in keiner Wechselwirkung miteinander stehen. Diese wird durch die abschirmenden Phenylgruppen verhindert. Das $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ -Molekül läßt sich vom Standpunkt der Raumerfüllung als eine nach einer Seite hin abgeflachte Kugel beschreiben (Abbildung 33).



Abbildung 33: Raumerfüllendes Modell
des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ -Moleküls

5.3.3.4 Kristallstruktur des Octaphenylselenatetragermacyclopentans

Abbildung 34 zeigt eine Projektion der xy-Ebene der $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ -Kristallstruktur mit eingezeichneten z-Höhen der 5-Ringzentren.

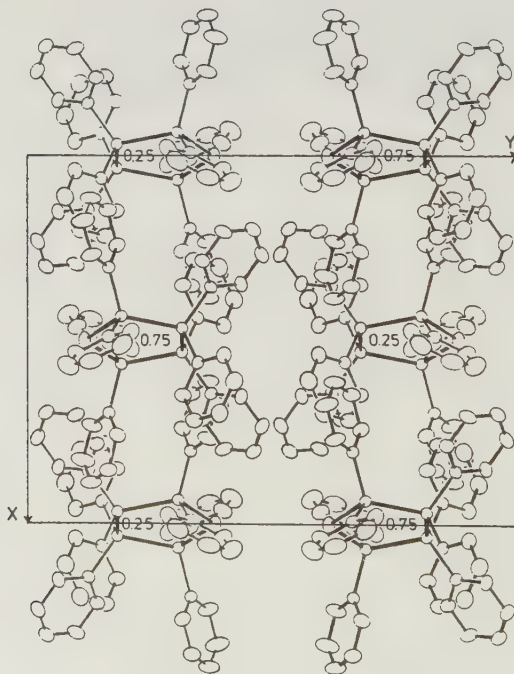


Abbildung 34: Kristallstruktur des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ in Projektion auf die
xy-Ebene mit eingezeichneten z-Höhen der 5-Ringzentre

Die Packung der $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ -Molekeln ist analog zu einer tetragonal innenzentrierten Kugelpackung. Eine Molekel bei $z=0.75$ wird koordiniert von je vier Molekeln in fast quadratischen Basisflächen bei $z=0.25$ und 1.25 . Die Kantenlänge der Basisflächen ist $(a/2)^2 + (b/2)^2 = 1185 \text{ pm}$, die Höhe des leicht schrägen innenzentrierten Parallelepipeds ist $c=1579 \text{ pm}$. Weiterhin koordinieren vier Molekeln über den Mitten der Höhenflächen (bei $z=0.75$); zu den Molekeln über den Mitten der Basisflächen besteht infolge der Elongation des Parallelepipeds kein Kontakt. Die Gesamtkoordinationszahl wird dadurch $8+4=12$.

Die isoklin stehenden Phenylsubstituenten schirmen jede Molekel völlig nach außen ab (Abbildung 35). Kurze intermolekulare Schweratomkontakte werden so verhindert. Es bestehen nur VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den Phenylgruppen.

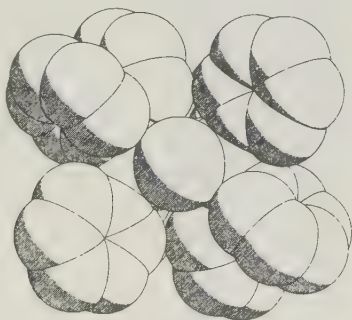


Abbildung 35: Raumerfüllendes Modell des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ -Moleküls

5.3.4 Hexaphenyltrichalkogenatrigermacyclohexane $(\text{Ph}_2\text{GeX})_3$ ($X=0, \text{Te}$)

In der Elementarzelle des monoklinen $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ (RG: $P2_1/n$) ist ein unabhängiges Molekül enthalten. Die Lageparameter und Temperaturfaktoren der gefundenen Atome sind in Tabelle 43 enthalten.

Die Struktur des $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_{10}$ (mögliche RG: $R\bar{3}$, $R32$, $R3m$, $R\bar{3}m$) konnte nicht vollständig gelöst werden. Auf Grund von Zwillingsbildung des untersuchten Kristalls oder einer Fehlordnung der Phenylgruppen wurden lediglich die Schweratome Tellur und Germanium gefunden. Die Lageparameter der beiden unabhängigen Atome, die durch die 3-zählige Achse einen 6-Ring bilden, sind in Tabelle 44 aufgelistet.

Tabelle 43: Lageparameter und Temperaturfaktoren der Atome des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$

ATOM	x	y	z	U
GE1	0,21517(4)	0,33596(3)	0,35938(3)	
GE2	0,08677(4)	0,19100(3)	0,27433(4)	
GE3	-0,01777(4)	0,32844(3)	0,18061(3)	
O1	0,0302(4)	0,2417(2)	0,3525(2)	
O2	0,0742(4)	0,2476(2)	0,1939(2)	
O3	-0,0409(4)	0,3674(2)	0,2701(2)	
C1	-0,1182(4)	0,3523(3)	0,4151(3)	0,030(1)
C2	-0,1151(7)	0,4147(4)	0,4776(4)	0,062(1)
C3	-0,2022(8)	0,4252(4)	0,5364(5)	0,073(2)
C4	-0,2977(8)	0,3731(4)	0,5508(4)	0,067(2)
C5	-0,3545(9)	0,3116(5)	0,5306(5)	0,074(2)
C6	-0,2132(7)	0,3011(4)	0,4509(4)	0,057(1)
C7	0,1854(5)	0,3788(3)	0,3810(3)	0,038(1)
C8	0,2415(7)	0,3732(4)	0,4526(4)	0,056(1)
C9	0,3712(8)	0,3983(4)	0,4670(4)	0,066(2)
C10	0,4444(8)	0,4284(4)	0,4100(4)	0,070(2)
C11	0,3877(7)	0,4355(4)	0,3392(4)	0,063(1)
C12	0,2600(7)	0,4107(3)	0,3244(4)	0,052(1)
C13	0,2712(6)	0,1656(3)	0,2902(3)	0,043(1)
C14	0,3532(7)	0,2060(4)	0,3360(4)	0,059(1)
C15	0,4876(9)	0,1879(4)	0,3447(5)	0,074(2)
C16	0,5411(10)	0,1317(5)	0,3070(5)	0,090(2)
C17	0,4613(9)	0,0912(5)	0,2604(5)	0,076(2)
C18	0,3256(8)	0,1092(4)	0,2506(4)	0,064(1)
C19	-0,0341(6)	0,1104(3)	0,2608(3)	0,040(1)
C20	-0,0441(6)	0,0577(4)	0,3158(4)	0,063(2)
C21	-0,1354(9)	-0,0000(5)	0,3043(5)	0,073(2)
C22	-0,2082(8)	-0,0043(4)	0,2421(4)	0,065(2)
C23	-0,1992(8)	0,0451(4)	0,1886(4)	0,063(1)
C24	-0,1133(7)	0,1042(4)	0,1962(4)	0,052(1)
C25	-0,1872(6)	0,3115(3)	0,1378(3)	0,045(1)
C26	-0,2118(8)	0,3176(4)	0,0609(4)	0,063(2)
C27	-0,3404(11)	0,3021(5)	0,0327(5)	0,084(2)
C28	-0,4346(10)	0,2807(5)	0,0766(5)	0,083(2)
C29	-0,4176(11)	0,2727(6)	0,1500(6)	0,099(3)
C30	-0,2907(8)	0,2891(4)	0,1842(5)	0,068(2)
C31	0,0992(6)	0,3900(3)	0,1217(3)	0,045(1)
C32	0,0579(10)	0,4569(5)	0,1032(5)	0,082(2)
C33	0,1237(13)	0,5043(6)	0,0644(7)	0,107(3)
C34	0,2599(12)	0,4872(6)	0,0381(6)	0,098(3)
C35	0,2094(13)	0,4188(7)	0,0616(7)	0,119(4)
C36	0,2236(11)	0,3696(6)	0,1012(5)	0,096(3)
H1	-0,0500(80)	0,4551(43)	0,4630(42)	0,0800
H2	-0,1985(74)	0,4709(43)	0,5802(40)	0,0800
H3	-0,3615(76)	0,3638(41)	0,5969(41)	0,0800
H4	-0,3498(81)	0,2618(43)	0,5036(40)	0,0800
H5	-0,2007(80)	0,2545(43)	0,4372(41)	0,0800
H6	0,1786(80)	0,3566(43)	0,5028(43)	0,0800
H7	0,3968(77)	0,3904(40)	0,5226(42)	0,0800
H8	0,5699(79)	0,4444(39)	0,4108(40)	0,0800
H9	0,4201(78)	0,4647(41)	0,2900(43)	0,0800
H10	0,2225(74)	0,4176(40)	0,2693(43)	0,0800
H11	0,3264(77)	0,2523(43)	0,3640(40)	0,0800
H12	0,5384(78)	0,2171(40)	0,3917(44)	0,0800
H13	0,6561(79)	0,1214(40)	0,3194(39)	0,0800
H14	0,4792(77)	0,0319(43)	0,2319(40)	0,0800
H15	0,2752(74)	0,0601(42)	0,2416(39)	0,0800
H16	0,0246(78)	0,0612(43)	0,3518(43)	0,0800
H17	-0,0973(85)	-0,0075(44)	0,3321(46)	0,0800
H18	-0,2343(77)	-0,0427(44)	0,2541(40)	0,0800
H19	-0,2385(77)	0,0536(41)	0,1432(44)	0,0800
H20	-0,1204(74)	0,1395(44)	0,1621(42)	0,0800
H21	-0,1446(82)	0,3379(41)	0,0266(45)	0,0800
H22	-0,3107(89)	0,3122(44)	0,0002(51)	0,0800
H23	-0,5147(82)	0,2515(41)	0,0641(42)	0,0800
H24	-0,4217(84)	0,2607(46)	0,1853(47)	0,0800
H25	-0,2730(76)	0,2847(41)	0,2510(41)	0,0800
H26	-0,0339(83)	0,4767(41)	0,1178(42)	0,0800
H27	0,0949(88)	0,5238(45)	0,0572(48)	0,0800
H28	0,3198(81)	0,5059(39)	-0,0165(43)	0,0800
H29	0,3271(77)	0,3958(41)	0,0148(44)	0,0800
H30	0,2462(78)	0,2921(41)	0,1005(42)	0,0800

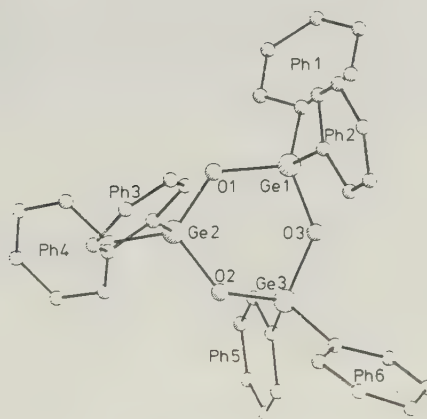
ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
GE1	0,0288(3)	0,0349(3)	0,0398(3)	-0,0051(2)	0,0001(2)	0,0008(2)
GE2	0,0283(3)	0,0325(3)	0,0437(3)	-0,0031(2)	-0,0021(2)	0,0028(2)
GE3	0,0359(3)	0,0393(3)	0,0397(3)	0,0015(2)	-0,0036(2)	0,0035(2)
O1	0,042(2)	0,034(2)	0,042(2)	-0,004(1)	-0,001(1)	0,001(1)
O2	0,044(2)	0,043(2)	0,044(2)	0,004(1)	0,001(1)	0,010(1)
O3	0,047(2)	0,043(2)	0,044(2)	-0,004(1)	-0,007(1)	0,016(2)

Tabelle 44: Lageparameter der Schweratome im $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_{10}$

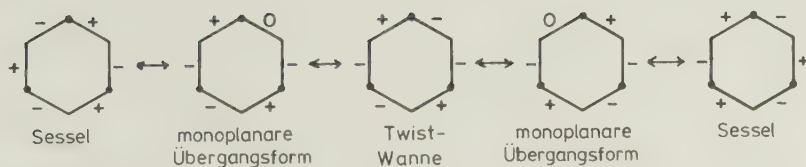
Atom	X	Y	Z
Ge	0.138	0.138	0.122
Te	0.141	0.000	0.095

5.3.4.1 Molekülstruktur des Hexaphenyltrioxatrigermacyclohexans $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$

Das Molekül des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ ist in Abbildung 36 dargestellt. Die C-Atome sind folgendermaßen den Phenylgruppen zugeordnet: Ph1 C1-C6, Ph2 C7-C12, Ph3 C13-C18, Ph4 C19-C24, Ph5 C25-C30, Ph6 C31-C36.



a)



b)

Abbildung 36 a) Molekülzeichnung des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$

b) asymmetrische Sesselinversion nach BUCOURT¹⁶³⁾

Der 6-Ring ist alternierend aus drei Ge- und drei O-Atomen aufgebaut. Die strukturbeschreibenden Daten sind in Tabelle 45 zusammengestellt.

Tabelle 45: Konformation, Bindungslängen und Bindungswinkel des Ge_3O_3 -Rings (Standardabweichungen der Ebenenabstände $\text{Ge} \pm 0.4$ pm, Torsionswinkel $\pm 0.3^\circ$, Atomabstände ± 0.4 pm, Bindungswinkel $\pm 0.2^\circ$)

Atomabstände d von der besten Ebene durch die 6 Atome [pm]		Ringtorsionswinkel [°]	Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	nichtbindende endocyclische Abstände [pm]							
Ge1	-25.1	Ge101-Ge202	-18.4	Ge1-01	176.5	Ge1-01-Ge2	127.7	Ge1	Ge2	317.4	Ge2	Ge3	320.6
01	20.8	01Ge2-02Ge3	-16.3	01-Ge2	177.2	01-Ge2-02	107.0	Ge1	02	341.7	Ge2	03	352.3
Ge2	2.5	Ge202-Ge303	22.8	Ge2-02	177.5	Ge2-02-Ge3	130.3	Ge1	Ge3	318.3	02	03	285.5
02	-20.1	02Ge3-03Ge1	3.3	02-Ge3	175.8	02-Ge3-03	108.1	01	02	285.0			
Ge3	11.5	Ge303-Ge101	-28.5	Ge3-03	176.8	Ge3-03-Ge1	127.9	01	Ge3	347.3			
03	10.3	03Ge1-01Ge2	37.4	03-Ge1	177.4	03-Ge1-01	107.0	01	03	284.6			
Σ d	90.3												

Die Konformation des gewellten Ge_3O_3 -Rings liegt zwischen der Wannen- und Twistform. Die koplanaren Atome 02, Ge3, 03 und Ge1 bilden eine halbe Wanne (monoplanare Form¹⁶³), die Atome Ge1, 01, Ge2 und 02 die Hälfte einer "getwisteten" Wanne. Die hier fixierte Konformation entspricht einer Zwischenstufe bei der von BUCOURT¹⁶³) dargestellten asymmetrischen Inversion des Cyclohexansessels (Abbildung 36b) mit der Vorzeichenfolge der Torsionswinkel 0 (02Ge3-03Ge1), - (Ge303-Ge101), + (03Ge1-01Ge2), - (Ge101-Ge202), - (01Ge2-02Ge3), + (Ge202-Ge303).

Die homologe Siliciumverbindung $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$ besitzt einen angenähert planaren Si_3O_3 -Ring¹⁶⁴).

Die Ge-O-Abstände liegen an der oberen Grenze des Bereichs, der bei anderen Ge-O-Ge-Brückenbindungen gefunden wurde (173.0 bis 176.9 pm^{165,166,167}). Nach dem VSEPR-Modell erwartet man für den Winkel am Sauerstoff einen Wert um 110° . Um der damit verbundenen M...M-Annäherung auf 270, 286 bzw. 320 pm (M-O-Abstand 165, 175 bzw. 195 pm) auszuweichen, ist dieser Winkel in M-O-M-Verbindungen (M=Si,Ge,Sn) stark aufgeweitet. Die hier gefundenen Winkel von 127.7 bis 130.3° grenzen den Bereich nach unten hin ab. Für $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2$ und $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ wurden Winkel von 135.2° ¹⁶⁷) und 180° ¹⁶⁵) gefunden; im $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Sn}]_2\text{O}$ beträgt der Winkel am Sauerstoff ebenfalls 180° ¹⁶⁸). Die Verbindung $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$ hat Si-O-Si-Winkel von 130.2 bis 132.8° .

Tabelle 46 enthält die strukturbeschreibenden Daten der Phenyl-

substituenten, Tabelle 47 die C-C-Abstände in den Phenylgruppen.

Tabelle 46: Anordnung der Phenylsubstituenten (Standardabweichungen der Torsionswinkel $\pm 0.5^\circ$, der Ge-C-Abstände ± 0.7 pm, der Bindungswinkel $\pm 0.3^\circ$) im $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$

Phenyl / Atom	Torsionswinkel [°]		Phenylgruppenverdrillung [°]		Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ph1/C1-C6 äquatorial	C1Ge1-01Ge2	155.2	C2C1-Ge101	151.7	Ge1-C1	192.8	C1-Ge1-01	105.4
			-Ge103	-92.9			-03	110.6
	-03Ge3	-142.8	-C7C8	118.2			-C7	114.6
Ph2/C7-C12 axial	C7Ge1-01Ge2	-80.5	C8C7-Ge101	-73.9	Ge1-C7	192.2	C7-Ge1-01	110.5
			-Ge103	169.0			-03	108.5
	-03Ge3	90.8						
Ph3/C13-C18 axial	C13Ge2-01Ge1	99.0	C14C13-Ge201	-25.0	Ge2-C13	193.6	C13-Ge2-01	109.0
			-Ge202	91.2			-02	108.7
	-02Ge3	-133.8	-C19C20	80.7			-C19	115.2
Ph4/C19-C24 äquatorial	C19Ge2-01Ge1	-135.3	C20C19-Ge201	-64.3	Ge2-C19	193.7	C19-Ge2-01	108.0
			-Ge202	180.0			-02	108.8
	-02Ge3	100.1						
Ph5/C25-C30 axial	C25Ge3-02Ge2	-93.1	C26C25-Ge302	-97.0	Ge3-C25	192.3	C25-Ge3-02	111.4
			-Ge303	145.7			-03	105.8
	-03Ge1	122.7	-C31C32	110.0			-C31	114.8
Ph6/C31-C36 äquatorial	C31Ge3-02Ge2	140.9	C32C31-Ge302	-179.2	Ge3-C31	192.3	C31-Ge3-02	106.7
			-Ge303	-62.2			-03	109.8
	-03Ge1	-112.8						

Von den sechs Phenylsubstituenten befinden sich drei in Axial- (Ph2, Ph3 und Ph5) und drei in Äquatorialstellung (Ph1, Ph4 und Ph6). Wechselwirkungen zwischen den Phenylringen des Moleküls sind nur innerhalb einer Diphenylgermylengruppe und den beiden oberhalb der Ringebene stehenden axialen Phenylgruppen Ph2 und Ph3 möglich. Alle anderen benachbarten Phenylgruppen sind durch die dazwischenliegenden Sauerstoffatome zu weit voneinander entfernt. Die in Wechselwirkung stehenden Phenylgruppen zeigen alle nahezu Senkrechtstellung ihrer Ringebenen zueinander. Bei der homologen Siliciumverbindung ¹⁶⁴⁾ sind die Phenylgruppen zum Si_3O_3 -Ring völlig anders ausgerichtet. Dies zeigt, daß durch die die Diphenylgermylengruppen trennenden Sauerstoffatome die Konformation flexibel wird und insbesondere in Lösung ein schneller Wechsel stattfinden kann.

Tabelle 47: C-C-Abstände in den Phenylgruppen des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ [pm] (Standardabweichungen ± 1 pm)

Phenyl 1		Phenyl 2		Phenyl 3		Phenyl 4		Phenyl 5		Phenyl 6	
Atom	C-C	Atom	C-C	Atom	C-C	Atom	C-C	Atom	C-C	Atom	C-C
C1-C2	137.8	C7-C8	138.8	C13-C14	139.7	C19-C20	138.9	C25-C26	141.0	C31-C32	135.1
C2-C3	140.7	C8-C9	140.2	C14-C15	137.6	C20-C21	142.5	C26-C27	138.7	C32-C33	141.5
C3-C4	136.1	C9-C10	137.4	C15-C16	135.3	C21-C22	132.1	C27-C28	129.2	C33-C34	131.9
C4-C5	134.9	C10-C11	138.0	C16-C17	137.3	C22-C23	132.6	C28-C29	132.0	C34-C35	136.3
C5-C6	142.1	C11-C12	138.6	C17-C18	141.1	C23-C24	140.3	C29-C30	143.9	C35-C36	144.4
C6-C1	137.6	C12-C7	138.8	C18-C13	137.8	C24-C19	139.3	C30-C25	139.4	C36-C31	135.7

5.3.4.2 Kristallstruktur des Hexaphenyltrioxatrigermacyclohexans

Abbildung 37a stellt die Projektion der yz-Ebene der $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ -Kristallstruktur mit eingezeichneten x-Höhen der 6-Ringzentren dar.

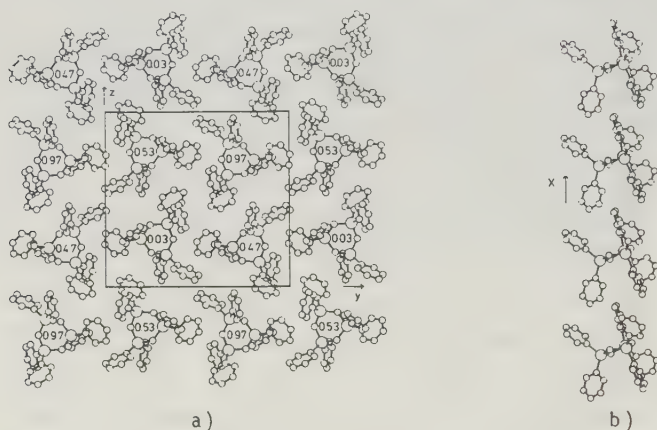


Abbildung 37: a) Kristallstruktur des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ in Projektion auf die yz-Ebene mit eingezeichneten x-Höhen der 6-Ringzentren
b) Geldrollenartige Stapelung der Moleküle in x-Richtung

Die $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ -Moleküle packen nach Art einer kubisch-innenzentrierten Kugelpackung und haben entsprechend (8+6)-Koordination. Die sich davon ableitende Zelle besitzt Gitterachsen in (011)-, (01 $\bar{1}$)- und (100)-Richtung zur monoklinen Elementarzelle und ist in x-Richtung gestaucht. Dadurch entsteht eine pseudotetragonale I-Zelle, die zu einer Verzerrung des Koordinationspolyeders des kubisch-innenzentrierten Gitters führt. In Richtung der x-Achse sind die Moleküle "geldrollenartig" gestapelt (Abbildung 37b). Die axialen Phenylgruppen aufeinanderfolgender Moleküle stehen dabei auf Lücke. Die $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ -Moleküle sind durch die Sauerstoffatome nicht mehr so kompakt gebaut wie die perphenylierten Polygermane (Abbildung 38), so daß die Phenylgruppen intermolekular stärker ineinandergreifen können (Zahnradmodell). Trotzdem reicht die Abschirmung durch die Phenylgruppen aus, um intermolekulare Kontakte der Ge-O-6-Pinge zu verhindern.

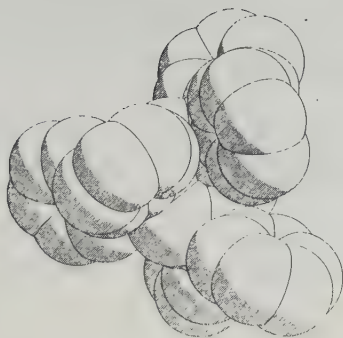


Abbildung 38: Raumerfüllendes
Modell des
(Ph_2GeO)₃-Moleküls

5.3.4.3 Konformation des Ge_3Te_3 -Ringes im Hexaphenyltritellura- trigermacyclohexans

Die beiden unabhängigen Atome Ge und Te bilden um die 3-zählige Achse einen stark gewellten 6-Ring in der Sesselkonformation. In Abbildung 39 ist eine schematische Darstellung des Teilmoleküls mit eingetragenen Ebenenabständen, Bindungsabstand, Bindungswinkeln und Torsionswinkeln dargestellt.

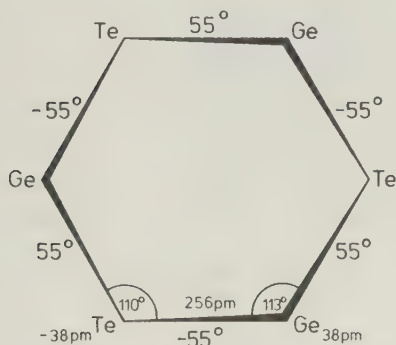


Abbildung 39:

Schematische Darstellung
des Ge_3Te_3 -Ringes im (Ph_2GeTe)₃
mit eingezeichneten Ebenenab-
ständen, Bindungsabstand, Bin-
dungs- und Torsionswinkeln

Der Ge_3Te_3 -Ring weicht in seinen Torsions- und Bindungswinkeln nur wenig vom idealen Sessel ($\phi = +60^\circ$, $\angle \text{M-M-M} = 109.5^\circ$) ab. Im ebenfalls stark gewellten (Me_2SnTe)₃¹⁶⁹⁾ und (Ph_2GeSe)₃⁷⁸⁾ liegen die Ringe in Twist-Konformation vor.

Mit 256 pm stimmt der Ge-Te-Abstand mit der Summe der kovalenten Radien (256 pm, siehe Tabelle 58) überein. Auffallend ist der im Vergleich zum (Me_2SnTe)₃ (96°)¹⁶⁹⁾ wesentlich größere Bindungswinkel am Tellur von 110° , der geometrisch durch die Konformation (Torsionswinkel) und den Winkel am Germanium festgelegt ist¹⁷⁰⁾.

5.3.5 Octaphenyltetraoxatetragermacyclooctan $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ -

Vom $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ konnten die Röntgenstrukturanalysen von zwei Modifikationen gelöst werden.

In der Elementarzelle des monoklinen $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ ist ein unabhängiges Molekül enthalten. Die Lageparameter und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 48 aufgeführt.

Das monokline $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$ enthält pro Elementarzelle ein unabhängiges $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ -Molekül und ein halbes unabhängiges Benzolmolekül (C49-C51), dessen andere Hälfte durch das Symmetriezentrum erzeugt wird. Die Lageparameter und Temperaturfaktoren der gefundenen Atome sind in Tabelle 49 aufgelistet.

Tabelle 48: Lageparameter und Temperaturfaktoren der gefundenen Atome des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$

ATOM	X	Y	Z	U
GE1	0.55003(7)	0.30348(7)	0.44940(5)	
GE2	0.67994(7)	0.40762(7)	0.37797(5)	
GE3	0.35419(3)	0.28232(8)	0.46643(6)	
GE4	0.59275(7)	0.12943(7)	0.46393(6)	
O1	0.6251(4)	0.3905(4)	0.4390(3)	
O2	0.7777(4)	0.3325(4)	0.3944(3)	
O3	0.7937(4)	0.1974(5)	0.4961(3)	
O4	0.5926(4)	0.1984(4)	0.4301(3)	
C1	0.4223(6)	0.3092(6)	0.3882(4)	0.054(2)
C2	0.4024(7)	0.2754(7)	0.3246(5)	0.066(3)
C3	0.3054(9)	0.2743(9)	0.2814(6)	0.091(4)
C4	0.2359(10)	0.3083(9)	0.3045(7)	0.102(4)
C5	0.2545(10)	0.3403(10)	0.3660(7)	0.103(4)
C6	0.3511(8)	0.3447(8)	0.4136(6)	0.079(3)
C7	0.0525(7)	0.1838(7)	0.0395(5)	0.059(2)
C8	0.0893(8)	0.1038(8)	0.0726(6)	0.086(3)
C9	0.0890(11)	0.0862(11)	0.1400(8)	0.118(5)
C10	0.0522(10)	0.1548(11)	0.1675(7)	0.109(4)
C11	0.0161(11)	0.2377(11)	0.1375(8)	0.119(5)
C12	0.0149(9)	0.2544(9)	0.0689(7)	0.096(4)
C13	0.5987(6)	0.3742(6)	0.2911(4)	0.051(2)
C14	0.5294(7)	0.4337(7)	0.2549(5)	0.065(3)
C15	0.4675(9)	0.4084(10)	0.1919(6)	0.096(4)
C16	0.4776(10)	0.3210(10)	0.1668(7)	0.099(4)
C17	0.5449(8)	0.2624(8)	0.2015(6)	0.084(3)
C18	0.6078(8)	0.2866(8)	0.2644(5)	0.073(3)
C19	0.7813(6)	0.0356(6)	0.1135(5)	0.052(2)
C20	0.7829(8)	0.0340(8)	0.1690(5)	0.075(3)
C21	0.7585(9)	0.1613(9)	0.1616(6)	0.092(4)
C22	0.7335(9)	0.2203(9)	0.1017(7)	0.092(4)
C23	0.7294(9)	0.1710(9)	0.0459(7)	0.096(4)
C24	0.7554(8)	0.0749(8)	0.0520(5)	0.073(3)
C25	0.9510(7)	0.2278(7)	0.4365(5)	0.056(2)
C26	0.9512(10)	0.2408(10)	0.3755(7)	0.101(4)
C27	0.0236(12)	0.0007(12)	0.3509(9)	0.133(5)
C28	0.0901(10)	0.1461(10)	0.3941(7)	0.106(4)
C29	0.0891(10)	0.1274(10)	0.4559(7)	0.106(4)
C30	0.0182(9)	0.1705(9)	0.4795(6)	0.092(4)
C31	0.3961(7)	0.1326(7)	0.0394(5)	0.060(2)
C32	0.4823(9)	0.0839(9)	0.0509(6)	0.086(3)
C33	0.5084(10)	0.0201(10)	0.1040(7)	0.112(4)
C34	0.4511(12)	0.0070(11)	0.1412(8)	0.127(5)
C35	0.3665(11)	0.0549(11)	0.1328(7)	0.113(5)
C36	0.3381(8)	0.1193(8)	0.0793(6)	0.078(3)
C37	0.7017(8)	0.0518(7)	0.3921(5)	0.064(3)
C38	0.7873(8)	0.0265(8)	0.3878(6)	0.082(3)
C39	0.7059(11)	0.4646(10)	0.1628(8)	0.108(4)
C40	0.7830(12)	0.4356(10)	0.2046(7)	0.108(4)
C41	0.8715(12)	0.4509(11)	0.2021(8)	0.125(5)
C42	0.6205(10)	0.0153(10)	0.3511(7)	0.107(4)
C43	0.1314(7)	0.4369(6)	0.3375(5)	0.053(2)
C44	0.2180(9)	0.4056(9)	0.0995(6)	0.093(4)
C45	0.2074(11)	0.4538(11)	0.1555(8)	0.116(5)
C46	0.3405(10)	0.0342(10)	0.3535(7)	0.095(4)
C47	0.3669(14)	0.0713(14)	0.4147(11)	0.159(7)
C48	0.3654(12)	0.1173(12)	0.4715(8)	0.129(5)

ATO *	U11	U22	U33	U23	U13	U12
GE1	0.0464(6)	0.0473(6)	0.0570(7)	0.0044(5)	0.0245(5)	-0.0025(5)
GE2	0.0534(6)	0.0467(6)	0.0518(6)	0.0011(5)	0.0251(5)	-0.0057(5)
GE3	0.0459(6)	0.0571(7)	0.0628(7)	0.0033(6)	0.0230(5)	-0.0023(5)
GE4	0.0514(6)	0.0471(7)	0.0613(7)	0.0055(5)	0.0227(5)	0.0022(5)
O1	0.060(4)	0.050(4)	0.052(4)	-0.000(3)	0.023(3)	-0.010(3)
O2	0.067(4)	0.067(4)	0.060(4)	0.006(3)	0.031(3)	0.013(3)
O3	0.052(4)	0.074(5)	0.078(5)	0.020(4)	0.019(3)	-0.008(3)
O4	0.047(3)	0.045(4)	0.074(4)	-0.002(3)	0.016(3)	0.001(3)

Tabelle 49: Lageparameter und Temperaturfaktoren der gefundenen Atome des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{ C}_6\text{H}_6$

ATOM	X	Y	Z	U
GE1	0.1317(1)	0.30378(5)	0.40611(5)	
GE2	0.1936(1)	0.16203(5)	0.39343(5)	
GE3	0.1288(1)	0.15242(6)	0.55035(5)	
GE4	0.1976(1)	0.29469(6)	0.56121(5)	
O1	0.0982(6)	0.2276(3)	0.3906(3)	
O2	0.2125(6)	0.1405(3)	0.4765(3)	
O3	0.1012(7)	0.2293(3)	0.5644(3)	
O4	0.2289(6)	0.3111(3)	0.4778(3)	
C1	0.2354(10)	0.3376(4)	0.3374(5)	0.049(2)
C2	0.3649(12)	0.3510(5)	0.3481(5)	0.063(3)
C3	0.4453(14)	0.3718(6)	0.2956(7)	0.089(4)
C4	0.3868(14)	0.3803(6)	0.2333(7)	0.088(4)
C5	0.2574(15)	0.3678(6)	0.2224(7)	0.090(4)
C6	0.1786(12)	0.3462(6)	0.2748(6)	0.074(3)
C7	-0.0390(11)	0.3398(5)	0.4162(5)	0.054(3)
C8	-0.1464(12)	0.3030(5)	0.4096(6)	0.069(3)
C9	-0.2765(14)	0.3285(7)	0.4179(7)	0.092(4)
C10	0.7165(15)	0.3881(7)	0.4313(7)	0.097(4)
C11	-0.1801(17)	0.4253(7)	0.4357(8)	0.111(5)
C12	-0.0454(14)	0.4018(6)	0.4278(6)	0.084(4)
C13	0.3653(10)	0.1734(5)	0.3604(5)	0.051(3)
C14	0.3884(12)	0.1969(5)	0.2983(6)	0.072(3)
C15	0.5160(14)	0.2047(6)	0.2745(6)	0.083(4)
C16	0.6218(16)	0.1870(8)	0.3120(8)	0.111(5)
C17	0.5999(21)	0.1609(9)	0.3748(10)	0.145(7)
C18	0.4702(16)	0.1578(7)	0.4000(7)	0.103(5)
C19	0.0912(10)	0.1047(5)	0.3430(5)	0.050(3)
C20	-0.0362(13)	0.0976(6)	0.3557(6)	0.076(3)
C21	-0.1136(15)	0.0569(7)	0.3170(7)	0.099(4)
C22	-0.0588(16)	0.0291(7)	0.2634(8)	0.101(5)
C23	0.0706(18)	0.0343(8)	0.2516(8)	0.115(5)
C24	0.1512(13)	0.0745(6)	0.2917(6)	0.081(4)
C25	0.2439(11)	0.1195(5)	0.6185(5)	0.056(3)
C26	0.3297(13)	0.0764(6)	0.6019(6)	0.082(4)
C27	0.4181(16)	0.0493(8)	0.6532(8)	0.116(5)
C28	0.6013(15)	0.0733(7)	0.7157(8)	0.101(5)
C29	0.3130(16)	0.1149(7)	0.7349(7)	0.100(4)
C30	0.2283(13)	0.1394(6)	0.6829(7)	0.084(4)
C31	-0.0411(10)	0.1184(5)	0.5465(5)	0.046(2)
C32	-0.1512(12)	0.1557(5)	0.5375(5)	0.065(3)
C33	-0.2765(13)	0.1286(6)	0.5331(6)	0.077(4)
C34	-0.2894(12)	0.0677(6)	0.5388(6)	0.076(4)
C35	-0.1860(13)	0.0298(6)	0.5490(6)	0.078(4)
C36	-0.0576(11)	0.0558(5)	0.5545(5)	0.063(3)
C37	0.3683(10)	0.2869(4)	0.5997(5)	0.047(2)
C38	0.3854(14)	0.2876(6)	0.6669(7)	0.084(4)
C39	0.5182(15)	0.2824(7)	0.6933(7)	0.097(5)
C40	0.6195(15)	0.2796(7)	0.6539(8)	0.098(4)
C41	0.6050(15)	0.2737(7)	0.5857(8)	0.100(5)
C42	0.4766(12)	0.2823(5)	0.5582(6)	0.067(3)
C43	0.0935(10)	0.3547(5)	0.6021(5)	0.050(3)
C44	-0.0396(12)	0.3532(5)	0.5976(6)	0.069(3)
C45	-0.1218(14)	0.3983(7)	0.6263(7)	0.091(4)
C46	-0.0575(17)	0.4448(7)	0.6602(7)	0.108(5)
C47	0.0765(18)	0.4475(8)	0.6682(8)	0.119(5)
C48	0.1560(14)	0.4024(7)	0.6351(7)	0.093(4)
C49	0.4125(13)	0.4523(6)	0.5015(7)	0.084(4)
C50	0.4951(14)	0.4606(6)	0.5519(7)	0.085(4)
C51	0.4095(15)	0.4919(7)	0.4472(7)	0.100(5)

ATOM	U11	U22	U33	U23	U13	U12
GE1	0.0419(7)	0.0459(8)	0.0403(6)	-0.0018(6)	0.0003(5)	0.0033(6)
GE2	0.0440(7)	0.0477(9)	0.0376(6)	-0.0018(6)	0.0013(5)	0.0031(6)
GE3	0.0465(8)	0.0498(9)	0.0374(6)	0.0026(6)	0.0025(5)	-0.0012(6)
GE4	0.0466(8)	0.0508(9)	0.0362(6)	-0.0030(6)	0.0039(5)	-0.0026(6)
O1	0.040(4)	0.048(5)	0.064(5)	-0.002(3)	-0.006(3)	0.004(3)
O2	0.056(4)	0.061(5)	0.041(4)	0.010(3)	0.004(3)	0.007(4)
O3	0.052(5)	0.051(5)	0.059(5)	-0.002(3)	0.014(3)	0.001(4)
O4	0.047(4)	0.062(5)	0.040(4)	0.000(3)	0.001(3)	-0.012(4)

5.3.5.1 Molekülstruktur des Octaphenyltetraoxatetragermacyclo-octans (Ph_2GeO)₄ -

Abbildung 40a zeigt das Molekül im $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$. Phenyl 1 wird gebildet aus C1-C6, Phenyl 2 aus C7-C12, Phenyl 3 aus C13-C18, Phenyl 4 aus C19-C24, Phenyl 5 aus C25-C30, Phenyl 6 aus C31-C36, Phenyl 7 aus C37-C42 und Phenyl 8 aus C43-C48.

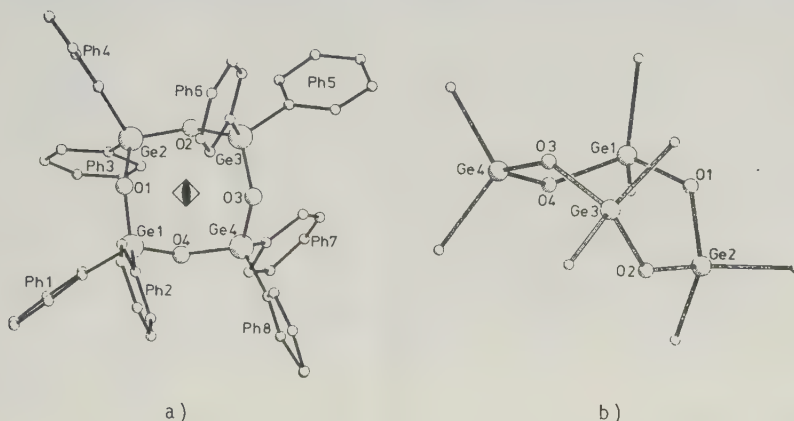


Abbildung 40: a) Molekülzeichnung des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$
 b) Konformation des Ge_4O_4 -Ringes mit C-1-Atomen der Phenylsubstituenten

Das Molekül besitzt angenäherte S_4 -Symmetrie ($\bar{4}$) mit der $\bar{4}$ -Achse senkrecht zur 8-Ringebene. Die Ringkonformation ist in Abbildung 40b anschaulich dargestellt und läßt sich als Twist-Wanne beschreiben. Die den 8-Ring beschreibenden Daten sind in Tabelle 50 zusammengestellt. Tabelle 51 enthält die strukturellen Daten der Phenylsubstituenten, Tabelle 52 die C-C-Abstände in den Phenylgruppen.

Tabelle 50: Konformation, Bindungslängen und Bindungswinkel des Ge_4O_4 -Rings (Standardabweichungen der Ebenenabstände $\text{Ge} \pm 0.2$ pm, $\text{O} \pm 0.9$ pm, Torsionswinkel $\pm 0.5^\circ$, Atomabstände $\text{Ge-Ge} \pm 0.2$ pm, $\text{Ge-O} \pm 0.7$ pm, $\text{O-O} \pm 1.0$ pm, Bindungswinkel $\pm 0.4^\circ$)

Abstände d von der besten Ebene durch die 8 Ringatome (pm)	Ringtorsionswinkel [$^\circ$]	Bindungslängen (pm)	Bindungswinkel [$^\circ$]	nichtbindende endocyclische Abstände (pm)
Ge1 66.5	Ge101-Ge202 -77.7	Ge1-O1 176.0	Ge1-O1-Ge2 131.2	Ge1 Ge2 320.3 O1 Ge4 392.9 O2 O4 365.1
Ge2 -30.6	O1Ge2-O2Ge3 -28.0	O1-Ge2 175.4	O1-Ge2-O2 107.8	Ge1 O2 394.7 O1 O4 284.2 Ge3 Ge4 326.6
Ge3 17.4	Ge202-Ge303 71.4	Ge2-O2 176.3	Ge2-O2-Ge3 134.1	Ge1 Ge3 443.4 Ge2 Ge3 324.2 Ge3 O4 391.4
Ge4 -60.5	O2Ge3-O3Ge4 21.5	O2-Ge3 175.4	O2-Ge3-O3 110.2	Ge1 O3 377.3 Ge2 O3 399.0 O3 O4 287.3
O1 116.1	Ge303-Ge404 -57.8	Ge3-O3 176.2	Ge3-O3-Ge4 136.9	Ge1 Ge4 326.0 Ge2 Ge4 443.3
O2 -78.7	O3Ge4-O4Ge1 -37.4	O3-Ge4 174.7	O3-Ge4-O4 110.3	O1 O2 284.5 Ge2 O4 362.8
O3 60.3	Ge404-Ge101 67.3	Ge4-O4 175.0	Ge4-O4-Ge1 136.7	O1 Ge3 361.8 O2 O3 288.7
O4 -80.4	O4Ge1-O1Ge2 41.4	O4-Ge1 175.6	O4-Ge1-O1 107.8	O1 O3 370.2 O2 Ge4 371.2

$\Sigma d = 500.5$

Tabelle 51: Anordnung der Phenylsubstituenten (Standardabweichungen der Torsionswinkel $\pm 0.4^\circ$, der Ge-C-Abstände ± 0.9 pm, der Bindungswinkel $\pm 0.4^\circ$) in dem Molekül des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$

Phenyl / Atom	Torsionswinkel [°]		Phenylgruppenverdrillung [°]		Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [pm]	
Ph1/C1-C6	C1Ge1-01Ge2	-72.9	C2C1-Ge101	80.4	Ge1-C1	193.3	C1-Ge1-01	114.6
	-04Ge4	-171.1	-Ge104	-36.5			-04	103.3
			-C7C8	83.5			-C7	111.9
Ph2/C7-C12	C7Ge1-01Ge2	164.3	C8C7-Ge101	14.8	Ge1-C7	192.4	C7-Ge1-01	104.4
	-04Ge4	-48.7	-Ge104	132.7			-04	115.2
Ph3/C13-C18	C13Ge2-01Ge1	37.8	C14C13-Ge201	80.8	Ge2-C13	192.4	C13-Ge2-01	112.8
	-02Ge3	-148.5	-Ge202	-162.1			-02	105.0
			-C19C20	45.8			-C19	114.1
Ph4/C19-C24	C19Ge2-01Ge1	162.6	C20C19-Ge201	-146.6	Ge2-C19	194.4	C19-Ge2-01	105.0
	-02Ge3	87.1	-Ge202	96.6			-02	112.1
Ph5/C25-C30	C25Ge3-02Ge2	-170.7	C26C25-Ge302	5.5	Ge3-C25	192.3	C25-Ge3-02	103.0
	-03Ge4	-91.7	-Ge303	123.2			-03	110.5
			-C31C32	82.2			-C31	116.7
Ph6/C31-C36	C31Ge3-02Ge2	-43.8	C32C31-Ge302	93.1	Ge3-C31	193.2	C31-Ge3-02	113.1
	-03Ge4	142.7	-Ge303	147.7			-03	103.3
Ph7/C37-C42	C37Ge4-03Ge3	59.7	C38C37-Ge403	25.6	Ge4-C37	194.6	C37-Ge4-03	111.9
	-04Ge1	-158.7	-Ge404	145.8			-04	105.8
			-C43C44	47.1			-C43	113.8
Ph8/C43-C48	C43Ge4-03Ge3	-176.4	C44C43-Ge403	24.9	Ge4-C43	190.0	C43-Ge4-03	104.8
	-04Ge1	77.8	-Ge404	-93.8			-04	110.3

Die Phenylgruppen Ph2 und Ph6 stehen axial über, Ph3 und Ph7 axial unter dem 8-Ring und Ph1, Ph4, Ph5 und Ph8 äquatorial zur Ringebene. Bis auf das Phenylgruppenpaar Ph3/Ph4 (Störung der S_4 -Symmetrie des Gesamtmoleküls) kann man bei den übrigen Phenylgruppenpaaren von einer Senkrechtstellung der Ringebenen zueinander sprechen. Die Wechselwirkungen von Phenylgruppen benachbarter Diphenylgermyleneinheiten sollte sehr gering sein, da diese genügend weit voneinander entfernt sind.

Tabelle 52: C-C-Abstände in den Phenylgruppen des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ [pm] (Standardabweichungen ± 2 pm)

Phenyl 1 Atom C-C	Phenyl 2 Atom C-C	Phenyl 3 Atom C-C	Phenyl 4 Atom C-C	Phenyl 5 Atom C-C	Phenyl 6 Atom C-C	Phenyl 7 Atom C-C	Phenyl 8 Atom C-C
C1-C2	139 C7-C8	138 C13-C14	138 C19-C20	137 C25-C26	132 C31-C32	142 C37-C38	136 C43-C44
C2-C3	144 C8-C9	146 C14-C15	142 C20-C21	146 C26-C27	146 C32-C33	142 C38-C39	140 C44-C45
C3-C4	137 C9-C10	140 C15-C16	140 C21-C22	134 C27-C28	137 C33-C34	135 C39-C40	100 C45-C46
C4-C5	135 C10-C11	134 C16-C17	135 C22-C23	137 C28-C29	135 C34-C35	140 C40-C41	132 C46-C47
C5-C6	147 C11-C12	148 C17-C18	142 C23-C24	146 C29-C30	145 C35-C36	144 C41-C42	143 C47-C48
C6-C1	142 C12-C7	141 C18-C13	142 C24-C19	137 C30-C25	140 C36-C31	141 C42-C37	135 C48-C43

5.3.5.2 Molekülstruktur des Octaphenyltetraoxatetragermacyclo-octans im $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$

In Abbildung 41a ist das $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ -Molekül im $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$ dargestellt. Die Zuordnung der C-Atome zu den Phenylgruppen ist Phenyl 1 C1-C6, Phenyl 2 C7-C12, Phenyl 3 C13-C18, Phenyl 4 C19-C24, Phenyl 5 C25-C30, Phenyl 6 C31-C36, Phenyl 7 C37-C42, Phenyl 8 C43-C48.

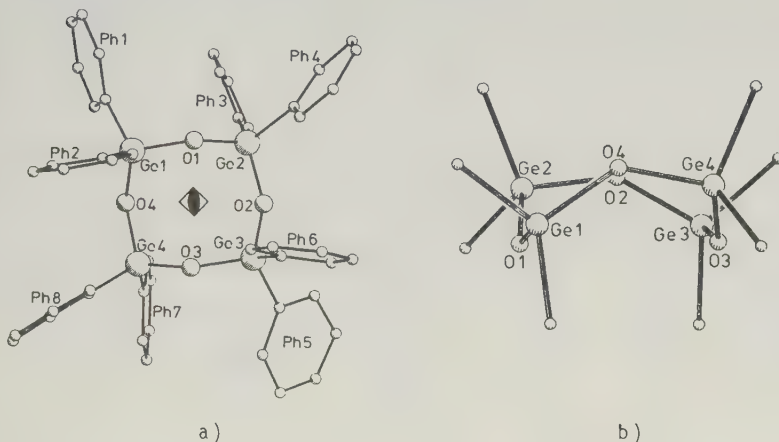


Abbildung 41: a) Molekülzeichnung des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$
b) Konformation des Ge_4O_4 -Ringes mit C-1-Atomen der Phenylsubstituenten

Die Konformation des Ge_4O_4 -Ringes (Abbildung 41b) unterscheidet sich qualitativ nicht von der im $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ beobachteten und entspricht ebenfalls einer Twist-Wanne mit angenäherter S_4 -Symmetrie ($\bar{4}$). In Tabelle 53 sind die konformativen Daten des 8-Rings aufgelistet.

Tabelle 53: Konformation, Bindungslängen und Bindungswinkel des Ge_4O_4 -Rings im $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$
(Standardabweichungen der Ebenenabstände $\text{Ge} \pm 0.1 \text{ pm}$, $\text{O} \pm 0.7 \text{ pm}$, Torsionswinkel $\pm 0.4^\circ$,
Atomabstände $\text{Ge-Ge} \pm 0.2 \text{ pm}$, $\text{Ge-O} \pm 0.8 \text{ pm}$, $\text{O-O} \pm 1.0 \text{ pm}$, Bindungswinkel $\pm 0.4^\circ$)

Abstände d von der besten Ebene durch die 8 Ringatome [pm]	Ringtorsionswinkel [°]	Bindungslängen [pm]	Bindungswinkel [°]	nichtbindende endocyclische Abstände [pm]
Ge1 -31.8	Ge101-Ge202 78.0	Ge1-O1 175.8	Ge1-O1-Ge2 133.3	Ge1 Ge2 323.3 O1 Ge4 389.3 O2 O4 380.7
Ge2 -105.5	O1Ge2-O2Ge3 22.9	O1-Ge2 176.2	O1-Ge2-O2 108.3	Ge1 O2 399.4 O1 O4 289.1 Ge3 Ge4 325.6
Ge3 91.4	Ge202-Ge303 -52.4	Ge2-O2 175.0	Ge2-O2-Ge3 136.3	Ge1 Ge3 446.3 Ge2 Ge3 326.1 Ge3 O4 197.0
Ge4 41.6	O2Ge3-O3Ge4 -47.2	O2-Ge3 175.1	O2-Ge3-O3 111.5	Ge1 O3 362.7 Ge2 O3 390.0 O3 O4 285.8
O1 -16.7	Ge303-Ge404 72.1	Ge3-O3 176.0	Ge3-O3-Ge4 134.9	Ge1 Ge4 321.5 Ge2 Ge4 450.4
O2 -51.5	O3Ge4-O4Ge1 36.5	O3-Ge4 176.4	O3-Ge4-O4 108.4	O1 O2 285.6 Ge2 O4 375.4
O3 132.1	Ge404-Ge101 -65.0	Ge4-O4 175.9	Ge4-O4-Ge1 131.6	O1 Ge3 365.5 O2 O3 290.4
O4 -59.6	O4Ge1-O1Ge2 -43.1	O4-Ge1 176.5	O4-Ge1-O1 110.2	O1 O3 352.1 O2 Ge4 304.3

Tabelle 54 enthält die zur Beschreibung der Phenylsubstituenten-anordnung notwendigen Abstände, Winkel und Torsionswinkel, Tabelle 55 die C-C-Abstände in den Phenylgruppen.

Tabelle 54: Anordnung der Phenylsubstituenten (Standardabweichungen der Torsionswinkel $\pm 0.5^\circ$, der Ge-C-Abstände ± 1.0 pm, der Bindungswinkel $\pm 0.4^\circ$) in dem Molekül des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$

Phenyl / Atom	Torsionswinkel [°]		Phenylgruppenverdrillung [°]		Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Ph1/C1-C6	C1Ge1-01Ge2	71.9	C2C1-Ge101	-107.4	Ge1-C1	191.5	C1-Ge1-01	111.1
	-04Ge4	175.8	-Ge104	11.3			-04	104.2
			-C7C8	95.5			-C7	115.1
Ph2/C7-C12	C7Ge1-01Ge2	-163.7	C8C7-Ge101	-0.5	Ge1-C7	194.5	C7-Ge1-01	103.9
	-04Ge4	50.4	-Ge104	-119.7			-04	112.3
Ph3/C13-C18	C13Ge2-01Ge1	-39.2	C14C13-Ge201	-54.3	Ge2-C13	191.3	C13-Ge2-01	113.2
	-02Ge3	144.7	-Ge202	-172.9			-02	106.0
			-C19C20	62.9			-C19	113.8
Ph4/C19-C24	C19Ge2-01Ge1	-162.8	C20C19-Ge201	-48.9	Ge2-C19	194.0	C19-Ge2-01	103.2
	-02Ge3	-90.4	-Ge202	67.6			-02	112.3
Ph5/C25-C30	C25Ge3-02Ge2	-171.4	C26C25-Ge302	-25.1	Ge3-C25	195.4	C25-Ge3-02	104.2
	-03Ge4	68.1	-Ge303	-144.9			-03	110.4
			-C31C32	97.6			-C31	115.5
Ph6/C31-C36	C31Ge3-02Ge2	63.5	C32C31-Ge302	-104.0	Ge3-C31	190.8	C31-Ge3-02	111.3
	-03Ge4	-167.4	-Ge303	16.3			-03	104.1
Ph7/C37-C42	C37Ge4-03Ge3	-43.2	C38C37-Ge403	-76.9	Ge4-C37	192.5	C37-Ge4-03	115.0
	-04Ge1	159.1	-Ge404	165.0			-04	103.5
			-C43C44	57.9			-C43	113.7
Ph8/C43-C48	C43Ge4-03Ge3	-168.2	C44C43-Ge403	-31.7	Ge4-C43	190.8	C43-Ge4-03	104.1
	-04Ge1	-78.0	-Ge404	85.3			-04	112.2

Die Phenylsubstituenten lassen sich aufteilen in zwei axiale über der 8-Ringebene (Ph3, Ph7), zwei axiale darunter (Ph2, Ph6), sowie vier äquatoriale (Ph1, Ph4, Ph5, Ph8). Das Phenylgruppenpaar Ph7 und Ph8 zeigt im Gegensatz zu den übrigen keine Senkrechtstellung der Ringebenen zueinander (Störung der S_4 -Symmetrie des Gesamtmoleküls).

Tabelle 55: C-C-Abstände in den Phenylgruppen des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$ [pm] (Standardabweichungen ± 2 pm)

Phenyl 1 Atom C-C	Phenyl 2 Atom C-C	Phenyl 3 Atom C-C	Phenyl 4 Atom C-C	Phenyl 5 Atom C-C	Phenyl 6 Atom C-C	Phenyl 7 Atom C-C	Phenyl 8 Atom C-C
C1-C2	138 C7-C8	138 C13-C14	138 C19-C20	135 C25-C26	135 C31-C32	142 C37-C38	137 C43-C44
C2-C3	143 C8-C9	147 C14-C15	141 C20-C21	143 C26-C27	150 C32-C33	143 C38-C39	147 C44-C45
C3-C4	141 C9-C10	136 C15-C16	138 C21-C22	138 C27-C28	139 C33-C34	137 C39-C40	132 C45-C46
C4-C5	138 C10-C11	135 C16-C17	142 C22-C23	136 C28-C29	139 C34-C35	137 C40-C41	139 C46-C47
C5-C6	142 C11-C12	149 C17-C18	144 C23-C24	146 C29-C30	145 C35-C36	145 C41-C42	143 C47-C48
C6-C1	140 C12-C7	140 C18-C13	138 C24-C19	139 C30-C25	139 C36-C31	141 C42-C37	141 C48-C43

5.3.5.3 Vergleich der Molekülstrukturen der 8-gliedrigen Heterocyclen

Nicht nur in der Konformation des 8-Ringes, sondern auch in der Anordnung der Phenylgruppen unterscheidet sich das Molekül im $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$ von dem im $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ kaum.

ANET hat in einem Übersichtsartikel die möglichen 8-Ringkonformationen beschrieben¹⁷¹⁾. Abbildung 42 stellt die von ihm beschriebene ideale Twist-Wanne im C_8 -Cyclooctan den hier gefundenen 8-Ringkonformationen in Form von Torsionswinkeldiagrammen gegenüber.

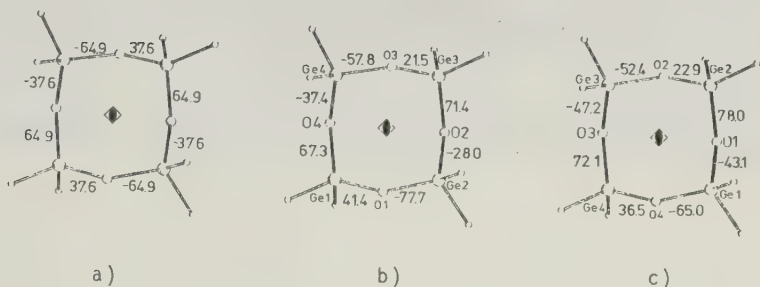


Abbildung 42: Torsionswinkeldiagramme der 8-Ringe

- a) ideale Twist-Wanne nach ANET¹⁷¹⁾ (S_4 -Symmetrie)
- b) im $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$
- c) im $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$

Die beiden 8-Ringe sind fast gleich stark gewellt ($\sum |d| = 500$ bzw. 530 pm). Die Abweichung von der idealen S_4 -Symmetrie ist im $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$ etwas größer als im $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$. Ansonsten kann man jedoch von einer identischen Konformation sprechen. Die homologe Siliciumverbindung $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ mit ihrem fast planaren 8-Ring hat eine flache, gestörte Wannenkonformation¹⁷²⁾.

Die Ge-O-Abstände streuen in beiden hier untersuchten Ge_4O_4 -Ringen nur um ± 1 pm und liegen alle im oben umgrenzten Normalbereich (Kapitel 5.3.4.1). Für den gegenüber dem Tetraederwinkel stark

aufgeweiteten Winkel am Sauerstoff ($(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$: 131.2 bis 136.9°, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$: 131.6 bis 136.3°) ist wie bei anderen M-O-M-Verbindungen (M=Si,Ge,Sn) die Abstoßung benachbarter Ge-Atome verantwortlich. Im $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ ist die Tendenz der Winkelaufweitung mit Si-O-Si-Winkeln von 152.3 bis 167.4° noch größer¹⁷²⁾.

In den drei Kristallstrukturen $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$ und $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4$ sind die Substituentenstellungen zueinander qualitativ identisch: drei nahezu senkrecht orientierte Phenylgruppenpaare, ein mehr "parallel" orientiertes Phenylgruppenpaar. Diese Beobachtung spricht gegen die Annahme von HOSSAIN et al.¹⁷²⁾, die die Phenylgruppenanordnung auf die Packung zurückführen. In den beiden Strukturen $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ und $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$ liegen die Moleküle trotz unterschiedlicher Packung in fast identischen Konformationen vor. Man kann daher die gefundene räumliche Anordnung als Normalkonformation bezeichnen. Die Energiebarriere für einen Übergang in eine andere Konformation ist, wie das NMR-Spektrum zeigt (keine Aufspaltung in axiale und äquatoriale Phenylgruppensignale), sehr gering und verhindert eine Fixierung in Lösung.

5.3.5.4 Kristallstruktur des Octaphenyltetraoxatetragerma- cyclooctans

Abbildung 43 zeigt die Projektion der xy-Ebene der $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ -Kristallstruktur mit eingezeichneten z-Höhen der 8-Ringzentren.

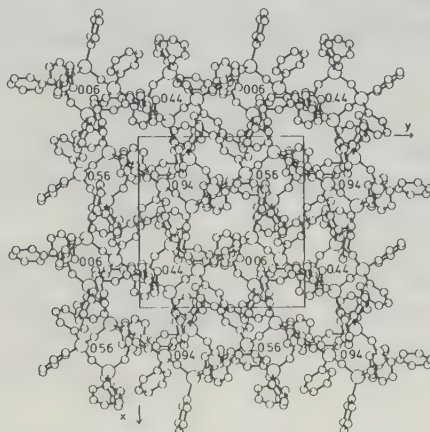


Abbildung 43: Kristallstruktur des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ in Projektion auf die xy-Ebene mit eingezeichneten z-Höhen der 8-Ringzentren

Auf den ersten Blick gleicht die Struktur des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ der des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ (Abbildung 37a) in den dargestellten Projektionen. Die Dehnung der Projektionsachse ($(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ 1004 pm, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ 2137 pm) führt beim $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ zu einer anderen Koordination, die der kubisch-dichtesten Kugelpackung entspricht. Die Schichtenfolgen ABCA der 12-Koordination stapeln sich entlang der Raumdiagonalen der Elementarzelle. Die aufgelockertere Molekülstruktur der perphenylierten Polygermoxane (Abbildung 44) läßt ein stärkeres Ineinandergreifen der Moleküle gegenüber den perphenylierten Polygermanen zu. Dabei sind die Moleküle im Gitter so angeordnet, daß Phenylgruppenebenen intermolekular weitgehend Senkrecht- oder "Parallel"-Stellung zeigen. Wechselwirkungen zwischen den 8-Ring-Atomen bestehen nicht.

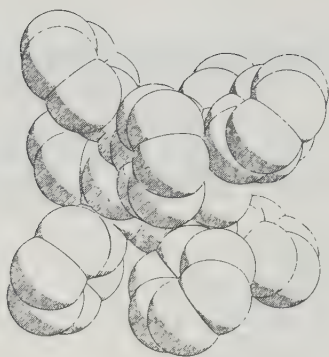


Abbildung 44:

Raumerfüllendes Modell
des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ -Moleküls

5.3.5.5 Kristallstruktur des Octaphenyltetraoxatetramer- cyclooctan-Hemibenzols

In Abbildung 45 ist die Projektion der yz-Ebene der $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$ -Kristallstruktur mit eingezeichneten x-Höhen der 8-Ringzentren dargestellt.

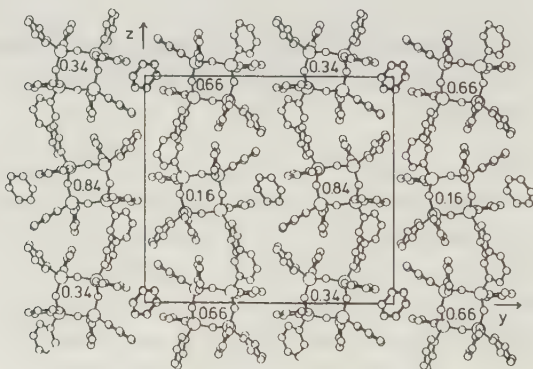


Abbildung 45: Kristallstruktur des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$ in Projektion auf die yz-Ebene mit eingezeichneten x-Höhen der 8-Ringzentren

Die Packung kann nicht wie beim $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ durch ein einfaches Modell beschrieben werden. Das $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ -Molekül in $x=0.16$ liegt zusammen mit sechs nächsten Nachbarmolekülen in einer Ebene parallel zur zx-Ebene; über und unter dieser Ebene wird es von zwei näheren Nachbarn in $x=-0.16$ koordiniert. Von den etwas weiter entfernten Nachbarn in $x=0.84$ wird das Zentralmolekül durch das Benzolmolekül

in $x=0.5$ abgeschirmt. Die geringere Packungsdichte auf Grund der niedrigeren Koordination (8) wird von den Benzolmolekülen ausgeglichen. In Richtung der x -Achse ergibt sich wie beim $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ eine geldrollenartige Stapelung der Ge_4O_4 -Ringe. Abbildung 46 zeigt das raumerfüllende Modell des Moleküls im $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$, das sich kaum von dem in Abbildung 44 dargestellten unterscheidet.

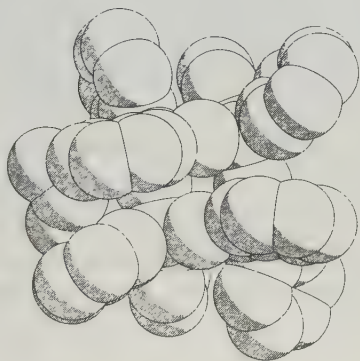


Abbildung 46:

Raumerfüllendes Modell des
 $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ -Moleküls im
 $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$

6 Strukturprinzipien perphenylierter cyclischer Polygermane

In der organischen Chemie wird der Chemie der Homo- und Heterocyclen ein breites Feld eingeräumt. Insbesondere durch das Studium der Stereochemie dieser Verbindungen wurden wertvolle chemische Erkenntnisse erarbeitet (SACHSE 1890¹⁷³), MOHR 1918¹⁷⁴), BARTON 1950¹⁷⁵). Für die übrigen Elemente der 4. Hauptgruppe läßt sich eine analoge Chemie ableiten. Die zuvor beschriebenen Verbindungen des Germaniums eignen sich gut als Modellssubstanzen für eine solche Verbindungsklasse. Ergebnisse strukturchemischer Untersuchungen dieser Verbindungen können oftmals direkt auf die homologen Silicium- und Zinnverbindungen übertragen werden. Ein Beispiel dafür sind die Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{Si})_6$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$ und $(\text{Ph}_2\text{Sn})_6$, die im Kristall alle die gleiche Konformation besitzen¹⁷⁶⁾¹⁹⁾.

Im folgenden werden die Ergebnisse der zuvor dargestellten Untersuchungen vergleichend diskutiert und versucht, daraus allgemeine Bauprinzipien abzuleiten.

6.1 Bindung und Koordination

In allen untersuchten Verbindungen liegen die Ge-X-Abstände ($\text{X}=\text{C}$, Ge, O, S, Se, Te) nahe bei den Werten für die Summe der entsprechenden kovalenten Radien. Tabelle 56 vergleicht hier gefundene Bindungsabstände mit Literaturwerten. Die sehr kurzen Abstände im $(\text{Me}_2\text{Ge})_6$ (Ge-Ge 236.5, Ge-C 177.0 pm) sind sicherlich auf große Ungenauigkeit der Daten zurückzuführen, da sich der Kristall während der Messung erheblich zersetzt hat¹⁸⁾. Der Bereich, in dem alle übrigen Ge-Ge-Abstände liegen, ist mit 244 ± 4 pm relativ eng und wird somit als Normalbereich definiert. Für Ge-C-Abstände wird ein Bereich von 195 ± 5 pm gefunden.

Abbildung 47 gibt eine graphische Darstellung der Ge-C-Abstandsbereiche und der mittleren Ge-C-Abstände in den einzelnen Verbindungen. In den phenylsubstituierten Homo- und Heteroverbindungen mit einem großen Ge/X-Verhältnis ($\text{X}=\text{O}$, S, Se) liegen die mittleren Ge-C-Abstände alle über 195 pm. Mit abnehmendem Ge/X-Verhältnis und zunehmender Elektronegativität werden diese Abstände kleiner. Die Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ fällt wegen der linearen Ge-O-Ge-Gruppierung aus der Systematik heraus¹⁶⁵⁾.

Für die Ge-Chalkogenabstände werden nur geringe Differenzen vom Mittelwert beobachtet: Ge-O 176 ± 2 pm, Ge-S 223 ± 3 pm, Ge-Se 235 ± 2 pm.

Tabelle 56: Ge-X-Bindungsabstände (X=C,Ge,O,S,Se,Te) [pm]

Verbindung	Atome Abstand	Atome Abstand	Atome Abstand	Zitat
Ge	Ge-Ge 245.0			177
(H ₃ Ge) ₂	Ge-Ge 240.3			178
(Ph ₃ Ge) ₂	Ge-Ge 243.7	Ge-C 194.8-196.3		107
(Ph ₃ Ge) ₂ ·2 C ₆ H ₆	Ge-Ge 244.6	Ge-C 195.8-197.1		108
(Ph ₃ Ge) ₂ GeMe ₂	Ge-Ge 242.9	Ge-C 194.4-196.7		110
I-(Ph ₂ Ge) ₄ -I	Ge-Ge 245.1-245.9	Ge-C 193.5-196.1		110
(Ph ₂ Ge) ₄	Ge-Ge 245.8-247.2	Ge-C 195.1-197.6		-
(Ph ₂ Ge) ₅	Ge-Ge 244.0-247.3	Ge-C 196.0-198.6		-
(Ph ₂ Ge) ₅ ·C ₆ H ₆	Ge-Ge 243.8-247.3	Ge-C 192.8-199.3		-
(Me ₂ Ge) ₆	Ge-Ge 236.5-237.7	Ge-C 177.0-196.6		18
(Ph ₂ Ge) ₆ ·2 C ₆ H ₅ CH ₃	Ge-Ge 246.1-246.6	Ge-C 196.1-198.1		19
(Ph ₂ Ge) ₆ ·7 C ₆ H ₆	Ge-Ge 245.6-245.8	Ge-C 195.9-197.9		19
(H ₃ Ge) ₂ S		Ge-S 220.5		179
(Ph ₃ Ge) ₂ S monokl.		Ge-C 193.3-197.1	Ge-S 221.2-226.1	144
(Ph ₃ Ge) ₂ S orthorh.		Ge-C 193.1-195.4	Ge-S 222.7-224.0	144
(MeGe) ₄ S ₆		Ge-C 190.7-193.6	Ge-S 220.2-222.4	97
(Ph ₂ Ge) ₄ S	Ge-Ge 244.3-245.4	Ge-C 193.7-198.7	Ge-S 223.0-225.0	-
(Ph ₂ GeSe) ₃		Ge-C 191.2-195.7	Ge-Se 234.2-236.3	78
(PhGe) ₄ Se ₆		Ge-C 190.1-197.8	Ge-Se 233.9-236.0	78
(Ph ₂ Ge) ₄ Se	Ge-Ge 243.7-244.8	Ge-C 195.1-196.9	Ge-Se 237.3	-
(H ₃ Ge) ₂ O		Ge-O 177.4		179
(Ph ₃ Ge) ₂ O		Ge-C 193.4-195.1	Ge-O 176.5-176.9	167
[(PhCH ₂) ₂ Ge] ₂ O		Ge-C 198.0	Ge-O 173.0	165
(Ph ₂ GeO) ₃		Ge-C 192.2-193.7	Ge-O 175.8-177.5	-
(Ph ₂ GeO) ₄		Ge-C 190.0-194.6	Ge-O 174.7-176.3	-
(Ph ₂ GeO) ₄ ·1/2 C ₆ H ₆		Ge-C 190.8-195.4	Ge-O 175.1-176.5	-
(Ph ₂ GeTe) ₃ ·3 C ₅ H ₁₀			Ge-Te 256	-
Summe der Kovalenzradien ^{§)}	Ge-Ge 244	Ge-C 193	Ge-O 173	-
			Ge-S 220	-
			Ge-Se 234	-
			Ge-Te 256	-

§) Bei den Summen der Kovalenzradien handelt es sich um mit der SCHOEMAKER-STEVENSON-Korrektur berechnete Werte: $r_{AB} = r_A + r_B - \beta |X_A - X_B|^{1.80}$; r_{AB} =korrigierter Bindungsabstand, r_A, r_B =Kovalenzradien nach PAULING, X_A, X_B =Elektronegativität nach PAULING¹⁴⁷; β =9 cm

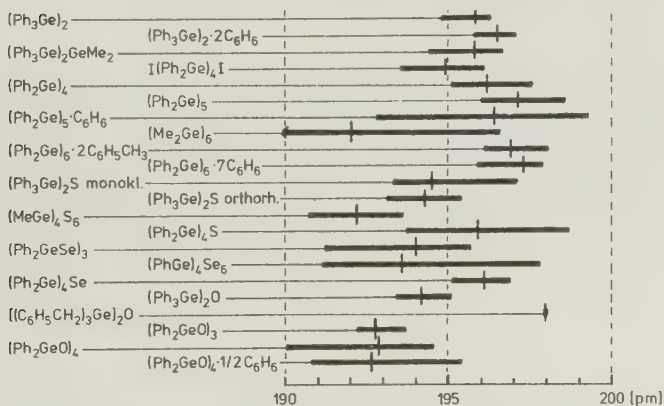


Abbildung 47: Ge-C-Abstandsgebiete; der senkrechte Balken gibt den Mittelwert für die Ge-C-Bindung an (Literaturstellen siehe Tabelle 56)

Der kurze Ge-O-Abstand im $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Ge}]_2\text{O}$ von 173 pm ist auf die bereits erwähnte lineare Ge-O-Ge-Einheit zurückzuführen¹⁶⁵⁾.

In allen beschriebenen Strukturen wurde tetraedrische Koordination am Germanium gefunden. Bereits die spektroskopischen Messungen deuten dabei auf zum Teil große Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel ($\nless X\text{-Ge-X}$, $X=\text{C, Ge, O, S, Se}$) hin. Insbesondere die Valenzschwingungen in den IR- und RAMAN-Spektren erlauben eine grobe Abschätzung der Winkel. Der auf Grund des Schwingungsspektrums vorausgesagte Winkel Ge-Ge-Ge im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ von etwa 90° wurde durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. In Lösung kann der Gang der Ge-Ge-Ge-Bindungswinkel innerhalb der Homocyclen mit Hilfe der chemischen Verschiebung in den ^{13}C -NMR-Spektren bestimmt werden. Die Korrelation zwischen der Verschiebung und dem Winkel ist in Abbildung 12 (Kapitel 4.3.1) dargestellt. Der große Bereich der Bindungswinkel am Germanium mit Abweichungen von bis zu 20° vom Tetraederwinkel zeigt, daß das Molekül durch Winkeldeformationen leicht geometrischen Zwängen ausweichen kann. Beim $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ ist, wie in Kapitel 4.3.1 dargelegt, mit 90° für die Ge-Ge-Ge-Winkeldeformation eine Grenze erreicht. Kleinere Winkel sind möglich, wie im $\text{Ph}_2\text{Ge}(\text{PR})_2$ ($\text{R}=\text{Et, Bu}$) mit einem GeP_2 -3-Ring ($\nless \text{P-Ge-P } 58^\circ$) gefunden, bewirken jedoch eine hohe Instabilität der Verbindung (Polymerisation bei Raumtemperatur)^{93,181,182)}. Bei der Reaktion von Ph_2GeX_2 mit Alkalimetallen ist daher die Bildung eines 3-Rings unwahrscheinlich. Selbst im 4-Ring $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ ist die Ge-Ge-Bindung im Gegensatz zu anderen perphenylierten Polygermanen noch sehr leicht durch Iod spaltbar.

Das weiche Winkeldeformationspotential am Sauerstoff erlaubt Aufweitungen von 70° gegenüber dem Tetraederwinkel ($\nless \text{Ge-O-Ge } 180^\circ$ ¹⁶⁵⁾ in $[(\text{PhCH}_2)_3\text{Ge}]_2\text{O}$. Entsprechend verursachen die nichtbindenden Abstandspotentiale der Ge-Atome in den Cyclen $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ und $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ Bindungswinkel am Sauerstoff von etwa 130° laut Schwingungsspektren und 127.7 bis 136.9° laut Röntgenstrukturanalyse. Aus den Schwingungsspektren kann man für das $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$ einen etwa gleichgroßen Winkel am Sauerstoff ableiten.

Bei einem Vergleich der C-C-Abstände innerhalb der Phenylgruppen fällt auf, daß diese nicht gleich sind, sondern in Abhängigkeit von der Position deutliche Unterschiede zeigen. Abbildung 48 stellt eine Verteilung der C-C-Abstände in Abhängigkeit von der Position dar.

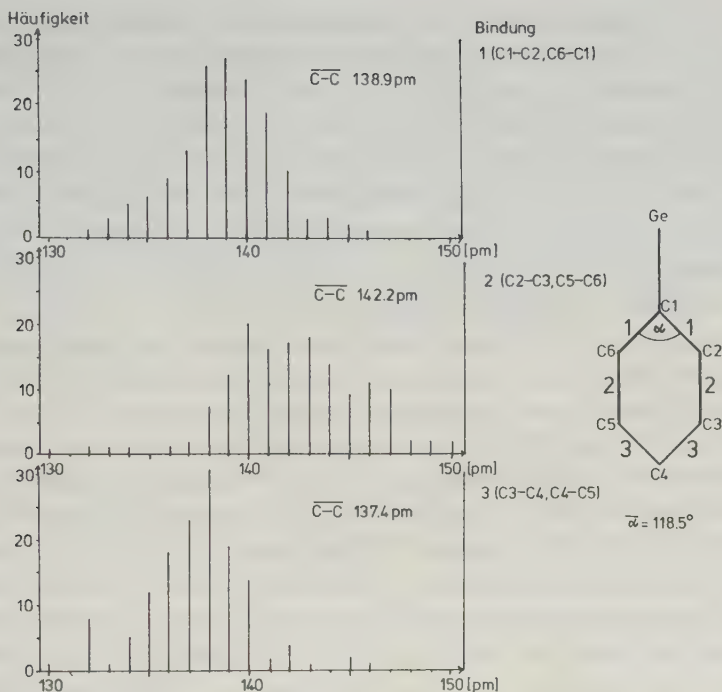


Abbildung 48: Histogramme der C-C-Abstände in den Phenylgruppen der Verbindungen $\text{Ph}_4\text{Ge}^{152,153}$, $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2^{107,108}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6^{19)}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ und $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$; 75 unabhängige Phenylgruppen

Es liegen die Strukturdaten der Verbindungen $\text{Ph}_4\text{Ge}^{152,153}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$, $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2^{107,108}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6^{19)}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ und $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ zugrunde (75 unabhängige Phenylgruppen). Für die Bindung 1 (C1-C2, C6-C1) wurde ein Mittelwert von 138.9 pm, für die Bindung 2 (C2-C3, C5-C6) 142.2 pm und für die Bindung 3 (C3-C4, C4-C5) 137.4 pm errechnet. Der Mittelwert über alle Bindungen stimmt mit 139.5 gut mit dem für Benzol gefundenen Wert von 139.2 (1) pm überein¹⁴³⁾.

GOLDSTEIN et al.¹⁸³⁾ haben bei der Röntgenstruktur des Tetraphenylphosphonium-bis(tetracyanochinodimethanid) ebenfalls eine Divergenz der C-C-Abstände innerhalb der Phenylgruppen und in Abhängigkeit von der Position im Ring gefunden. Für die von ihnen angegebene

nen C-C-Abstände ergeben sich Mittelwerte für Bindung 1 von 140.0 pm, für Bindung 2 von 138.9 pm und für Bindung 3 von 138.6 pm (2 unabhängige Phenylgruppen gefunden an P⁺). GOLDSTEIN et al. führen die verschiedenen Abstände auf thermische Bewegungen innerhalb der Phenylgruppen zurück. Für die hier vorgestellten Verbindungen sollten demnach die gleichen Mittelwerte für die C-C-Abstände zu erwarten sein. Diese weisen jedoch eine völlig andere Tendenz auf, womit die thermische Bewegung als Erklärung für unterschiedliche Bindungslängen in den Phenylgruppen ausscheidet.

DOMENICANO et al.¹⁸⁴⁾ fanden eine Korrelation zwischen Elektro-negativität des Substituenten und dem endocyclischen Winkel an C1 des Phenylrings. Substituenten mit einer Elektronegativität größer als 2.5 vergrößern den Winkel, Substituenten mit einer kleineren Elektronegativität verkleinern ihn gegenüber dem normalen Winkel von 120°. Der mittlere C-C-C-Winkel am Atom C1 in den untersuchten 75 Phenylgruppen beträgt 118.5°.

Die Winkeldeformation bedingt gleichzeitig eine Änderung der Abstände innerhalb der Phenylgruppen. Damit besteht eine Korrelation zwischen der Divergenz der Abstände innerhalb einer Phenylgruppe und der Elektronegativität des Substituenten: Abnehmende Elektro-negativität des Substituenten am Phenylring verkürzt die Bindung 1 geringfügig und Bindung 3 stärker und erweitert Bindung 2. Der Abstand über alle C-C-Bindungen gemittelt bleibt konstant beim Wert für unsubstituiertes Benzol.

6.2 Konformation der Homo- und Heterocyclen

Die Konformation der Germaniumhomocyclen ist je nach Ringgröße von unterschiedlichen Faktoren abhängig. Im (Ph₂Ge)₄ wird die Planarität des Ge₄-Rings hauptsächlich dadurch bedingt, daß die Germanium-atome bestrebt sind, einen möglichst großen Ge-Ge-Ge-Bindungswinkel auszubilden. Mit zunehmender Ringgröße kann sich dieser Winkel leichter dem Normalbereich von 113±2° (siehe Kapitel 5.3.3.2) anpassen; im (Ph₂Ge)₆ werden Winkel um diesen Wert erreicht¹⁹⁾. Die Erweiterung des Winkels bedingt jedoch eine stärkere Annäherung der Phenylgruppen. Damit dominiert beim 6-Ring konformationsbestimmend eine möglichst günstige Stellung der Phenylgruppen zueinander, weshalb dort in allen untersuchten Modifikationen der Sessel (gestaffelte Stellung aller benachbarter Phenylsubstituenten) als

Normalkonformation gefunden wird. Das $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ -Molekül nimmt in Bezug auf die konformationsbestimmenden Faktoren eine Mittelstellung ein. Die intramolekulare Packung der Phenylgruppen ist noch nicht so dicht und der Verlauf der Winkeldeformationspotentialkurve noch so flach, daß das energetische Konformationsminimum des Ge_5 -Rings vom Briefumschlag bis fast zur Halbsesselform reicht.

Die Dichte der Phenylgruppenpackung wird in den 5-gliedrigen Heterocyclen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ und $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ gegenüber dem Homocyclus aufgelockert. Die damit verbundene konformative Variabilität kommt darin zum Ausdruck, daß der Ge_4S -Ring als Briefumschlag und der Ge_4Se -Ring in einer fast planaren C_2 -Symmetrie vorliegen. Die nichtbindenden endocyclischen 1,3-Abstände im $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ sind wesentlich kürzer als im homocyclischen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$. Das Vorliegen einer Sesselkonformation auch für $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ würde deshalb ein Durchdringen der Phenylgruppensphären in axialer Stellung bedingen. Die gefundene Konformation zwischen Wanne- und Twistform verhindert gegenüber dem Sessel, daß sich die Phenylgruppen zu nahe kommen. Auch in anderen $(\text{R}_2\text{MX})_3$ -Ringen ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X}=\text{Chalkogen}$) ist die Sesselkonformation nicht bevorzugt: $(\text{Ph}_2\text{SiO})_3$ ¹⁶⁴⁾ planar; $(\text{Ph}_2\text{GeSe})_3$ ⁷⁸⁾, $(\text{Me}_2\text{SnS})_3$ ¹⁸⁵⁾, $(\text{Me}_2\text{SnSe})_3$ ¹⁶⁰⁾ und $(\text{Me}_2\text{SnTe})_3$ ¹⁶⁹⁾ Twist-Wanne.

Beim 8-Ring $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ bedingen die Bindungswinkel am Germanium und Sauerstoff eine starke Ringwellung. Die in beiden Strukturen $((\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ und $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$) fast identische Twist-Wannekonformation gewährleistet eine optimale Stellung der axialen Phenylgruppen zueinander und ist damit als Normalkonformation anzusehen. Die axialen Phenylgruppen stehen alternierend über und unter dem Ring und können sich somit nicht behindern.

Bei keiner der oben beschriebenen Verbindungen konnte eine Fixierung der im Feststoff gefundenen Konformationen in Lösung beobachtet werden. Wie die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen, sind die Phenylgruppen in Bezug auf ihre Stellung zum Ring nicht unterscheidbar. Bei allen beschriebenen Ringverbindungen findet demnach eine schnelle konformative Veränderung statt nach Art einer Ringpseudorotation verbunden mit einer synchronen Drehung der Phenylgruppen um die Ge-C-Bindungsachse. Eine entsprechende synchrone Phenylgruppenrotation beschreibt MISLOW⁹⁹⁾ bei Propeller-molekülen vom Typ der Triphenylborane und -methane.

Im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ bleibt die Planarität der 4-Rings sicherlich auch in Lösung erhalten, so daß die Äquivalenz im ^{13}C -NMR-Spektrum nur durch eine synchrone Phenylgruppenrotation erreicht wird. Die geringe Löslichkeit der phenylsubstituierten Germaniumverbindungen verhindert Kernresonanzmessungen bei tiefen Temperaturen und den Nachweis von konformativen Übergängen in Lösung.

In allen perphenylierten Polygermanen zeigen die Stellungen der Phenylgruppen zueinander regelmäßige Anordnungen. Je stärker sich die Sphären benachbarter Phenylgruppen nähern, um so besser läßt sich die Stellung zueinander mit senkrecht oder parallel beschreiben. Ein Modell zur Erklärung dieser Ordnung wird in Kapitel 6.3 erläutert.

6.3 Packungsprinzipien

Bei den untersuchten perphenylierten cyclischen Polygermanen handelt es sich im Falle der Homocyclen und 5-gliedrigen Heterocyclen mit einem Heteroatom um kompakte angenähert kugelförmige bzw. rotationsellipsoide Moleküle. Die sphärische Gestalt der Moleküle bewirkt die Neigung zur Ausbildung plastisch kristalliner Phasen, die jedoch nur im Falle der Homocyclen beobachtet werden. Die Heterocyclen weichen stärker von der sphärischen Gestalt ab. Ihre aufgelockere Molekülstruktur bewirkt ein stärkeres Ineinandergreifen der Molekeln in der Kristallstruktur und verhindert die Ausbildung plastischer Kristalle. Hinzu kommt eine stärkere Fixierung der Moleküle durch das vom Heteroatom verursachte Dipolmoment.

In Molekülgittern wird eine möglichst dichte Packung der Teilchen und damit eine möglichst hohe Koordination angestrebt (KITAIGO-RODSKI¹⁸⁶). Die bestmögliche räumliche Anordnung für Kugeln wird in der hexagonal und kubisch dichtesten Kugelpackung (74% Raumerfüllung), sowie dem kubisch innenzentrierten Gitter (68% Raumerfüllung) erreicht. Da die gefundenen Molekülgestalten angenähert durch Kugel oder Rotationsellipsoid beschrieben werden können, liegt in fast allen Kristallstrukturen einer dieser drei Packungstypen vor. Die Verzerrung gegenüber den idealen Koordinationspolyedern entspricht der Abweichung der Molekülgestalt von der Kugelform. Durch den Einbau von Lösungsmittelmolekülen wird bei einer geringeren Koordination eine Erniedrigung der Raumerfüllung verhindert.

Bei den perphenylierten Polygermanen können intermolekular nur die Phenylgruppen miteinander in Wechselwirkung treten. Die in Kapitel 6.2 beschriebene Parallel- oder Senkrechtstellung wird auch zwischen Phenylgruppen von verschiedenen Molekülen beobachtet. Dieses gefundene Prinzip der Packung von Phenylgruppen stimmt mit der Anordnung der Moleküle im kristallinen Benzol gut überein¹⁴³⁾ Abbildung 48 verdeutlicht, daß die Phenylgruppe bzw. das Benzolmolekül einen elektrischen Quadropol darstellen, mit relativ hoher Elektronendichte oberhalb und unterhalb der Ringebene (π -Elektronenwolke) und niedriger Elektronendichte in einem äquatorialen von den Wasserstoffatomen gebildeten Ring.

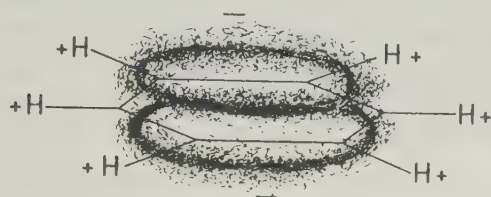


Abbildung 48:

Ladungsverteilung im Benzolring (elektrischer Quadropol)

Die gefundene Senkrechtstellung der Ringebenen (positives Wasserstoffatom zeigt zur negativen π -Elektronenwolke) stellt somit die günstigste elektrostatische Orientierung der Phenylgruppen bzw. Benzolringe zueinander dar. Die weniger häufig gefundene Parallelstellung ist auf die mit den elektrostatischen Kräften konkurrierenden VAN-DER-WAALS-Kräfte zurückzuführen. Diese Stellung bietet die größtmögliche Berührungsfläche an der Stelle der höchsten Elektronendichte entsprechend zunehmender VAN-DER-WAALS-Kräfte mit zunehmender Elektronendichte.

7 Experimenteller Teil

7.1 Arbeitsvorschriften zur Synthese

Die C-, H- und S-Bestimmungen wurden im Mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz durchgeführt. Ge-, As-, I- und Se-Gehalt wurden mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse am MAX-PLANCK-Institut für Chemie, Mainz, bestimmt.

Wenn nicht anders angegeben wurden stets absolutierte Lösungsmittel eingesetzt und unter Ar-Schutzgas gearbeitet.

7.1.1 Ausgangsprodukte

Die Arbeitsvorschriften zur Darstellung von Ph_2GeCl_2 sind ausführlich in Ref. 19) beschrieben. Teilweise wurde käufliches Ph_2GeCl_2 (STREM CHEMICALS INC., USA) eingesetzt.

1,4-Diiodoctaphenyltetragerman I-(Ph_2Ge)₄-I^{11,12)}

Zu 600 mg (0.66 mmol) $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ tropft man eine eingestellte benzolische Iodlösung (15.737g I_2 /l, 0.062 molar), bis diese nicht mehr entfärbt wird (Verbrauch: 10.7 ml = 0.66 mmol I_2). Die so gewonnene Lösung von I-(Ph_2Ge)₄-I wird direkt für weitere Synthesen eingesetzt. Zur Isolierung der I-(Ph_2Ge)₄-I wird Benzol im Vakuum abgesaugt und der Rückstand mit Ether gewaschen. Nach Aufnahme in Benzol werden mit Ether 720 mg (94%, Lit.: 82%^{11,12)}) reines I-(Ph_2Ge)₄-I ausgefällt (F.: 210°C, Lit.: 210-212°C^{11,12)}).

Analyse: gef. C 49.29%, H 3.43%, Ge 24.8%, I 21.4%; ber. ($\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Ge}_4\text{I}$ 1161.01) C 49.66%, H 3.47%, Ge 25.01%, I 21.86%

Phenyldilithiumarsan PhAsLi_2 ¹⁰⁰⁾

Zu 0.5 g (72 mmol) Li in 50 ml THF werden 3.8 g (17 mmol) PhAsCl_2 in 10 ml THF bei -25°C langsam zugetropft. Bei -15 bis -30°C wird die tiefrote Lösung noch 1 h gerührt. Während 2 h läßt man die Temperatur auf 10°C ansteigen. Das PhAsLi_2 wird nicht isoliert, sondern in Lösung für weitere Reaktionen benutzt. Bei -25°C hält sich die Lösung im gut verschlossenen Gefäß mehrere Monate.

Natriumhydrogentellurid NaTe in ethanolischer Lösung¹⁰²⁾

Eine Suspension aus 0.8 g (20 mmol) NaBH_4 und 1.3 g (10 mmol) Te in 100 ml O_2 -freiem, aber ungetrocknetem Ethanol wird 1.5 h am

Rückfluß gekocht. Die tief rotbraune Lösung wird direkt für weitere Reaktionen eingesetzt.

7.1.2 Octaphenylcyclotetragerman (Ph_2Ge)₄^{11,12)}

Zu einer siedenden Emulsion aus 2 g (87 mMol) Natrium in 130 ml Toluol (Ultra-Turrax-Rührer, 10 Min. emulgieren bei 20 000 U/min) werden innerhalb von 30 Min. 8 g (27 mMol) Ph_2GeCl_2 in 15 ml Toluol zugetropft. Nach 1 h Kochen unter Rückfluß wird heiß filtriert. Das nun an der Luft stabile $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ fällt beim Abkühlen der Lösung im Eisbad in Form von sehr kleinen farblosen Stäbchen (F.: 281°C) aus. Durch Einengen der Toluol-Lösung und Zugabe von Ether fällt weiteres, durch $(\text{Ph}_3\text{Ge})_2$ verunreinigtes $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ (F.: 260-270°C) aus. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Benzol erhält man 1.93 g $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ entsprechend 31.5% Ausbeute (Lit.: 33%^{11,12)}) in Form von farblosen Prismen (Subl. unter Zers. 285°C, Lit.: F.: 238-239°C im KOFER-Block, 260-270°C im Röhrchen^{11,12)}).

Analyse: gef. C 63.55%, H 4.63%, Ge 32.0%, ber. ($\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Ge}_4$, 907.22)
C 63.55%, H 4.44%, Ge 32.01%

Die Synthese des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ ist in Ref. 19 ausführlich beschrieben.

7.1.3 Fünfgliedrige Germaniumcyclen mit einem Heteroatom

Octaphenyloxatetragermacyclopentan (Ph_2Ge)₄O^{11,12)}

Eine Lösung aus 500 mg (0.43 mMol) I- $(\text{Ph}_2\text{Ge}-)_4$ -I in 2 ml Ethanol, 2 ml Anilin und 3 ml H₂O wird 5 h unter Rückfluß gekocht. Danach gibt man 10 ml H₂O hinzu und saugt den Niederschlag ab. Umkristallisation aus Ethanol liefert 290 mg (73%, Lit.: 65%^{11,12)}) $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$ (F.: 220°C, Lit.: 206-208°C^{11,12)}) in Form von farblosen Nadeln.

Analyse: gef. C 65.39%, H 4.85%, ber. ($\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Ge}_4\text{O}$, 923.20)
C 62.45%, H 4.37%

Umkristallisation aus Cyclopentan liefert $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O} \cdot 1 \text{ C}_5\text{H}_{10}$ in sechseckigen Tafeln.

Analyse: gef. C 65.39%, H 5.30%, Ge 29.3%, ber. ($\text{C}_{53}\text{H}_{50}\text{Ge}_4\text{O}$, 993.34) C 64.09%, H 5.07%, Ge 29.23%

Octaphenylthiatetragermacyclopentan $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$

In eine Lösung von 200 mg (0.172 mmol) $\text{I}-(\text{Ph}_2\text{Ge})_4-\text{I}$ in 10 ml Ethanol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 51 mg (0.21 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Ethanol getropft und anschließend 1 h unter Rückfluß gekocht. Von ausgefallenem NaI wird heiß abfiltriert. Der beim Abkühlen gebildete Niederschlag wird aus Ethanol umkristallisiert und liefert 104 mg (65%) $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ (F.: 179°C).

Analyse: gef. C 61.15%, H 4.25%, Ge 30.6%, S 3.61%, ber. $(\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Ge}_4\text{S})$, 939.26) C 61.38%, H 4.29%, Ge 30.91%, S 3.41%

Octaphenylselenatetragermacyclopentan $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$

In eine Lösung von 500 mg (0.431 mmol) $\text{I}-(\text{Ph}_2\text{Ge})_4-\text{I}$ und 1 ml Triethylamin in 20 ml Benzol wird ein Gasgemisch aus Ar und H_2Se (aus Al_2Se_3 + verd. HCl, über KOH gereinigt) eingeleitet, bis sich kein weiterer Niederschlag mehr bildet. Nach Abfiltrieren des Niederschlages (NHET_3I), Einengen der Lösung und Umkristallisation des Rückstandes aus Ethanol erhält man 289 mg (68%) $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ (F.: 189°C mit deutl. Zers.).

Analyse: gef. C 58.42%, H 4.01%, Ge 30.1%, Se 8.2%, ber. $(\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Ge}_4\text{Se})$, 986.16) C 58.46%, H 4.09%, Ge 29.44%, Se 8.01%

Octaphenyltelluratetragermacyclopentan $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Te}$

Zu einer Lösung von 1 g (0.862 mmol) $\text{I}-(\text{Ph}_2\text{Ge})_4-\text{I}$ in 15 ml Benzol wird solange ethanolische NaHTe-Lösung direkt aus dem Reaktionskolben über eine Glasfritte hinzugetropft, bis die Rotbraunfärbung gerade nicht mehr verschwindet. Nach Absaugen der ausgeschiedenen Feststoffe, Einengen der Lösung und Aufnahme des Rückstandes in Benzol wird Ether hinzugefügt, bis $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Te}$ auskristallisiert. Die farblosen, nadelförmigen Kristalle zersetzen sich bei Luftzutritt augenblicklich unter Abscheidung von elementarem Te; beim Erhitzen unter Ar erfolgt ab 50°C Zersetzung ebenfalls unter Te-Abscheidung. Das Zersetzungsprodukt an der Luft wurde als $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$ identifiziert.

Nonaphenylarsatetragermacyclopentan $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{AsPh}$

Zu einer Lösung von 1.5 g (1.3 mmol) $\text{I}-(\text{Ph}_2\text{Ge})_4-\text{I}$ in 20 ml Toluol werden bei -20°C 4 ml (0.382 molar) der frisch bereiteten Ph_2AsLi_2 -Lösung langsam zugetropft. Dabei entfärbt sich die zugetropfte

Lösung. Während 2 h Rühren läßt man die Temperatur auf $+20^{\circ}\text{C}$ ansteigen und saugt anschließend unter Ar über eine Fritte ab. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum übrigbleibende gelbe Öl wird in Cyclopentan aufgenommen. Ein geringer Teil geht in Lösung; der restliche gelbliche Feststoff wird in Toluol aufgenommen. Beim Abdunsten des Toluols kristallisieren 0.56 g (41%) $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{AsPh}$ in büschelförmigen schwach gelben Kristallen, die sich an der Luft langsam zersetzen (Zersetzung bei 100°C unter Luftausschluß).

Analyse: gef. C 59.34%, H 4.93%, Ge 26.0%, As 4.2%, ber. $(\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{Ge}_4\text{As}, 1059.23)$ C 61.23%, H 4.28%, Ge 27.41%, As 7.07%

Die Analysenwerte sind durch Zersetzung bei der Präparation verfälscht (beobachtete Gewichtsänderung bei der Einwaage).

7.1.4 Sechs- und achtgliedrige Germaniumheterocyclen

Hexaphenyltrioxatrigermacyclohexan $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ ²³⁾

Eine Lösung aus 2 g (6.7 mMol) Ph_2GeCl_2 , 2 g (50 mMol) NaOH und 1 g (56 mMol) H_2O in 250 ml Aceton wird 2 d unter Rückfluß gekocht. Nach Filtration und Absaugen des Lösungsmittels erhält man ein farbloses kristallines Produkt, das durch Umkristallisation aus Aceton 1.46 g (90%, Lit.: 92%²³⁾) $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ in Form farbloser Quader liefert (F.: 147°C , Lit.: $147\text{--}149^{\circ}\text{C}$ ⁵⁸⁾).

Analyse: gef. C 59.19%, H 4.12%, ber. $(\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Ge}_3\text{O}_3, 728.40)$
C 59.36%, H 4.15%

Octaphenyltetraoxatetragermacyclooctan $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ ⁵⁸⁾

2.5 g (10.3 mMol bezüglich einer Ph_2GeO -Einheit) $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ werden in 30 ml Essigsäure (99%ig) gelöst und 5 h unter Rückfluß gekocht. Die Essigsäure wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in Petrolether gelöst. Beim Abdunsten des Petrolethers kristallisieren 2.3 g (92%, Lit.: 91%⁵⁸⁾) $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ in stäbchenförmigen Kristallen (F.: 221°C , Lit.: $219\text{--}221^{\circ}\text{C}$ ⁵⁸⁾).

Analyse: gef. C 58.76%, H 4.18%, ber. $(\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Ge}_4\text{O}_4, 917.20)$
C 59.36%, H 4.15%

Diphenylgermaniumoxid (polymer) $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ ⁵⁸⁾

Ein Gemisch aus 2.5 g (8.4 mMol) Ph_2GeCl_2 , 5 g NaOH und 50 ml H_2O wird 5 h am Rückfluß gekocht. Anschließend wird der ausgefallene

Niederschlag abfiltriert und gewaschen. Nach dem Trocknen bei 100°C erhält man 1.95 g (96%) weißes, pulverförmiges $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ (deutl. Zers. ab 290°C , Lit.: F.: $290-295^{\circ}\text{C}^{58}$).

Analyse: gef. C 59.05%, H 4.09%, ber. $((\text{Ph}_2\text{GeO})_n, n=242.80)$
C 59.36%, H 4.15%

Hexaphenyltritelluratrigermacyclohexan $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3$.

Zu einer Lösung von 1.15 g (3.9 mmol) Ph_2GeCl_2 in 5 ml Benzol wird eine frisch bereitete, alkoholische NaHTe -Lösung langsam zugetropft. Sechsstündiges Rühren bei Raumtemperatur, Filtration und Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum liefern ein braungelbes Öl. Dieses wird in Cyclopentan aufgenommen, aus dem bei -25°C $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_{10}$ in Form gelber, sechseckiger Quader kristallisiert. Die Kristalle zersetzen sich an der Luft zunächst unter Abgabe des Kristallcyclopentans und dann unter Tellurabscheidung. In Lösung ist $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3$ nur unterhalb -20°C längere Zeit stabil.

7.2 Thermoanalytische Messungen

Das thermische Verhalten der untersuchten Substanzen wurde optisch unter dem Schmelzpunktmikroskop der Fa. REICHERT, Wien, beobachtet. Die thermogravimetrischen Messungen wurden an der Thermo- waage TG-750 der Fa. STANTON REDCROFT, London, durchgeführt. Die Einwaagen betrugen 5-8mg bei einer Ablesegenauigkeit von ± 0.01 mg. Umwandlungsenergien wurden an den DSC-Anlagen DSC 1B und DSC 2 der Fa. PERKIN ELMER, Bodenseewerk Überlingen, im Institut für Physikalische Chemie und im Institut für Organische Chemie der Universität Mainz bestimmt. Die Substanzeinwaagen lagen zwischen 4 und 18 mg (± 0.01 mg). Die Flächen unter den Umwandlungspeaks wurden gravimetrisch bestimmt. Pulveraufnahmen wurden mit Hilfe einer DEBYE-SCHERRER-Kamera PW 1024 der Fa. PHILIPS, Holland, aufgenommen. Die Umwandlung des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ in die plastisch kri- stalline Modifikation wurde mit einer heizbaren GUINIER-SIMON- Kamera der Fa. ENRAF-NONIUS, Delft, Holland^{§)} beobachtet. Eine Indizierung der Reflexe der plastisch kristallinen Phase gelang im tetragonalen System (Tabelle 57).

Tabelle 57: Indizierung der gemessenen Reflexe im Pulverdiagramm der plastisch kristallinen Modifikation des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ im tetragonalen System

h k l	$\vartheta_{\text{gem.}} [^\circ]$	$(\sin^2\vartheta)_{\text{gem.}}$	$(\sin^2\vartheta)_{\text{ber.}}$
1 0 2	4.050	0.00499	0.00486
2 0 0	4.410	0.00591	0.00579
1 1 2	4.600	0.00643	0.00631
2 1 2	5.950	0.01075	0.01066
3 1 0	6.950	0.01464	0.01449
3 1 2	7.725	0.01807	0.01790
2 0 4	8.025	0.01949	0.01946
3 0 3	8.225	0.02047	0.02072
2 0 7	12.625	0.04777	0.04763
6 1 0	13.400	0.05371	0.05360

§) Gerät des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Mainz

Die Ausgangsgitterkonstanten $a=1950$ pm und $c=2650$ pm wurden von denen der monoklinen Modifikation abgeleitet. Es wurden insgesamt 5 Indizierungszyklen gerechnet und dabei die verfeinerten Gitterkonstanten $a=2025$ (4) pm und $c=2638$ (6) pm erhalten. Indizierungsversuche ausgehend von anderen Gitterkonstanten und in anderen Kristallsystemen führten zu keinem konsistenten Ergebnis. Die Rechnungen wurden mit Hilfe des Programms POWDER¹⁸⁷⁾ durchgeführt.

7.3 Spektroskopische Messungen

7.3.1 Massenspektren

Die Massenspektren wurden mit dem Gerät CH4 der Fa. VARIAN MAT, Bremen, aufgenommen. Elektronenstoßionisationsenergie und Temperatur der Ionenquelle waren bei den einzelnen Messungen unterschiedlich (siehe Kapitel 4.1). Die gefundenen Bruchstücke wurden durch Simulation ihres Isotopenmusters mit dem Programm PEEKS¹¹⁶⁾ identifiziert.

7.3.2 Schwingungsspektren

Für die IR-Spektren im Bereich $4000-530$ cm^{-1} mit dem Infrarotspektrograph III/G der Fa. LEITZ, Wetzlar, wurden KBr-Preßlinge, im Bereich $700-100$ cm^{-1} mit dem FIR-Gerät IFS 113 der Fa. BRUKER, Karlsruhe, Polyethylen-Preßlinge verwandt. Die RAMAN-Spektren der gemörserten Reinsubstanzen (im Schmelzpunktröhrchen) wurden im Bereich $3500-100$ cm^{-1} mit dem Spektrometer T800 der Fa. CODERG, Paris^{§)}, aufgenommen. Die Anregung erfolgte mit der 488nm-Linie eines Ar-Lasers. Abbildung 48 zeigt beispielhaft die aufgezeichneten Schwingungsspektren des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$.

§) Gerät des Instituts für Physikalische Chemie der Universität Mainz

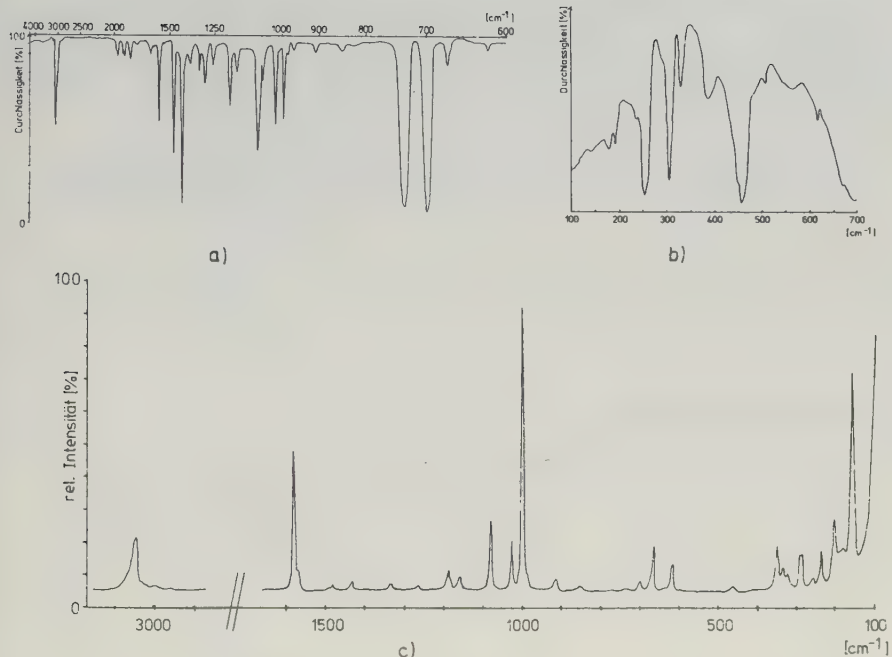


Abbildung 48: Schwingungsspektren des $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ a) MIR-Spektrum, b) FIR-Spektrum, c) RAMAN-Spektrum

7.3.3 ^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden aufgenommen mit den Spektrometern WH-90 (22.63 MHz)^{§)} und WP 80 DS (20.15 MHz) der Fa. BRUKER, Karlsruhe. Alle Spektren (Ausnahme $(\text{Ph}_2\text{GeO})_n$ in CF_3COOD) wurden im Lösungsmittel CDCl_3 vermessen. Die chemischen Verschiebungen sind in δ (ppm) gegen TMS angegeben und liegen im Tieffeld.

7.4 Ablauf der Strukturbestimmungen

Die optische Überprüfung der Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse wurde an dem Stereomikroskop mit Polarisator, Analysator und Drehtisch und dem Polarisationsmikroskop mit AMICI-BERTRAND-Linse Photomikroskop III der Fa. CARL ZEISS, Oberkochen, durchgeführt.

§) Gerät des Instituts für Organische Chemie der Universität Mainz und des Instituts für Pharmazie der Universität Mainz

Für die weiteren röntgenographischen Untersuchungen wurden die Kristalle in eine auf einen Messingträger geklebte Glaskapillare (MARK-Röhrchen) eingeschmolzen. Die Röntgen-Filmaufnahmen wurden am WEISSENBERG-Goniometer 102 der Fa. HUBER Diffraktionstechnik GmbH, Rimsting, mit Cu-Strahlung und Precession-Kamera der Fa. ENRAF-NONIUS, Delft, Holland, mit Mo-Strahlung durchgeführt. Für die Datensammlung diente das vollautomatische Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Fa. ENRAF-NONIUS, Delft/Holland. Nach der Datenübertragung (Magnetband) erfolgte die Lösung der Strukturen am Großrechner HB 66/80 des Rechenzentrums der Universität Mainz.

7.4.1 Kristallvermessung

Die vermessenen Kristalle sind in Tabelle 58 beschrieben, in Tabelle 59 ist der Gang der Kristallvermessung der untersuchten Verbindungen aufgeführt. Die Raumgruppen und Gitterkonstanten der nicht vermessenen Substanzen $((\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6)$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O}$ wurden aus Filmaufnahmen bestimmt.

Tabelle 58: Beschreibung der vermessenen Kristalle

Kristall	Form	Flächen ^{§)}	Abmessungen [mm]
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$	monoklines Prisma	$\{001\}, \{010\}, \{001\}$	$0.55 \times 0.12 \times 0.13$
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$	verzerrtes, trigonales Trapezoeder	$\{\bar{1}10\}, \{111\}, \{11\bar{1}\}$	$0.39 \times 0.40 \times 0.35$
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$	monoklines Prisma	$\{\bar{1}10\}, \{010\}, \{001\}, \{ \bar{1}\bar{1}0 \}$	$1.10 \times 0.60 \times 0.42$
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$	monoklines Prisma	$\{100\}, \{010\}, \{001\}$	$0.40 \times 0.60 \times 0.70$
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}$	monokline Säule	$\{100\}, \{010\}, \{001\}$	$0.25 \times 0.75 \times 0.15$
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	sechseckige schräge Platte	$\{100\}, \{001\}, \{011\}, \{01\bar{1}\}$	$0.20 \times 0.45 \times 0.75$
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$	triklines Prisma	$\{001\}, \{010\}, \{001\}, \{ \bar{1}\bar{1}0 \}$	$0.25 \times 0.28 \times 0.10$
$(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$	monokline Tafel	$\{100\}, \{010\}, \{101\}$	$0.46 \times 0.16 \times 0.40$
$(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$	monoklines Prisma	$\{100\}, \{010\}, \{001\}$	$0.50 \times 0.24 \times 0.26$
$(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$	monokline Tafel	$\{100\}, \{010\}, \{001\}, \{01\bar{1}\}, \{ \bar{1}10 \}$	$0.20 \times 0.38 \times 0.55$
$(\text{Ph}_2\text{GeO})_4 \cdot 1/2 \text{C}_6\text{H}_6$	sechseckige Tafel	$\{101\}, \{\bar{1}01\}, \{010\}, \{001\}$	$0.38 \times 0.10 \times 0.25$
$(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_{10}$	trigonales Antiprisma	$\{111\}, \{\bar{1}\bar{1}1\}, \{\bar{1}1\bar{1}\}, \{001\}$	$0.50 \times 0.46 \times 0.24$

§) Die Gegenflächen sind nicht angegeben; Flächen in eckigen Klammern haben keine Gegenfläche.

7.4.2 Lösung und Verfeinerung der Strukturen

Tabelle 60 enthält eine Aufstellung der für die Rechnungen benutzten Programmsysteme.

Tabelle 60: Programmsysteme für die Lösung, Verfeinerung und Auswertung der Röntgenstrukturanalysen

Name	Aufgabe	Literatur
CELSIUS ¹	Verfeinerung der Gitterkonstanten	188
CORINC	Datenkorrektur	187
MULTAN-78	Statistische Phasenbestimmung	189
SHELX-76	Korrekturen, Phasenbestimmung, PATERSON- und FOURIER-synthese, Strukturverfeinerung (Vollmatrix)	190
ORFFE	Auswerteprogramm (Abstände, Winkel, Torsionswinkel, Ebenen)	187
GEOM-78	Auswerteprogramm (Abstände, Winkel, Torsionswinkel)	191
ORTEP	Strukturzeichenprogramm	192
PLUTO-78	Strukturzeichenprogramm	191

Nach der Übertragung der Meßdaten auf den Großrechner wurden die üblichen Korrekturen (Intensitätskorrektur, LORENTZ- und Polarisationskorrektur) durchgeführt. Der weitere Gang der Rechnungen ist in Tabelle 61 skizziert (die Strukturanalysen der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ monoklin, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O C}_5\text{H}_{10}$ und $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{O C}_4\text{H}_8\text{O}$ konnten nicht gelöst werden).

Streufaktoren wurden übernommen von CROMER und MANN¹⁹³⁾, Dispersionsfaktoren von CROMER und LIBERMANN¹⁹⁴⁾. Die Gewichtssetzung bei der Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erfolgt mit Hilfe der Gleichung: $\omega = k / (\sigma^2(F) + g F^2)$. Die Konvergenz der Verfeinerung kommt im R-Wert bzw. gewichteten R-Wert zum Ausdruck: $R = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ bzw.

$$R_w = \sqrt{(\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2) / (\sum \omega F_o^2)}$$

Die Lageparameter der Kohlenstoffatome im $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ triklin wurden auf Grund der nicht ausreichenden Rechnerkapazität nicht einzelnen verfeinert, sondern in einer starren Gruppe aus sechs Atomen (Phenylgruppe) mit drei Lage- und drei Orientierungsparametern. Vom $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ wurden neben den Germanium-, Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen auch die Wasserstoffatome in einer Differenz-FOURIER-Synthese gefunden. Bei der Verfeinerung waren für die Wasserstoffatome nur die Lageparameter variabel, die Temperaturfaktoren blieben alle gleich.

Die beobachteten und berechneten Strukturfaktoren sind im Sekretariat des Instituts für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, hinterlegt und können dort eingesehen werden.

Tabelle 61: Lösung und Verfeinerung der Strukturen

Rechenoperation / Substanz	(Ph ₂ Ge) ₄	(Ph ₂ Ge) ₅	(Ph ₂ Ge) ₅ C ₆ H ₆	(Ph ₂ Ge) ₄ ^S	(Ph ₂ Ge) ₄ Se	(Ph ₂ GeO) ₃	(Ph ₂ GeO) ₄	(Ph ₂ GeO) ₄ 1/2 C ₆ H ₆	(Ph ₂ GeTe) ₃ · 3 C ₆ H ₆
Absorptionskorrektur mit μ [cm ⁻¹]	28.5	28.4	25.7	27.9	36.0	26.8	26.8	25.4	33.5
E-Statistik ⁵⁾	z	z	z	z	z	z	z	z	z oder a
PATTERSON-Synthese	4 Ge-Atome	10 Ge-Atome	-	4 Ge-Atome	2 Ge-Atome 1 Se-Atom	2 Ge-Atome	-	+	1 Ge-Atom 1 Te-Atom
Phasenbestimmung mit stat. Methode	-	-	-	-	-	-	+	+	§§§§
Anzahl der FOURIER-Synthesen	3	5	5 §§	3	1	4	3	3	§§§
(Differenz-FOURIER-Synthesen)	4	4	4	4	4	4	4	3	2
Isotrope Verfeinerung	8	10	13	5	8	20	9	19	2
Anisotrope Verfeinerung	267 (11)	333 (25)	472 (9)	240 (14)	126 (20)	291 (12)	267 (10)	279 (11)	-
Anzahl der verfeinerten Parameter	0.00252	0.00235	0.01175	0.00103	0.00044	0.00601	0.00450	0.00047	-
(Reflexe/Parameter)	> 0.20	> 0.50	> 0.30	> 0.10	> 0.10	> 0.30	> 0.20	> 0.30	-
Gewichtssetzung mit g	0.046	0.050	0.085	0.051	0.037	0.049	0.051	0.059	0.278
Parameteränderung im letzten Zyklus	0.059	0.054	0.087	0.062	0.045	0.054	0.056	0.062	-
R-Wert									
Gewichteter R-Wert									

5) z-zentrosymmetrisch, a-azentrisch

§§) Atomparameter der Schweratome von isostruktureller Si-Verbindung 148) in FOURIER-Synthese

eingesetzt.

§§§) In den FOURIER-Synthesen konnten keine weiteren Atome gefunden werden.

§§§§) KSM-Workshop, Göttingen, Dezember 1979 (MULTAN-78 und SHELX IL)

8 Zusammenfassung

Es wurden die germaniumreichen Homo- und Heterocyclen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_{4,5,6}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{X}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}, \text{AsPh}$), $(\text{Ph}_2\text{GeX})_3$ ($\text{X}=\text{O}, \text{Te}$) und $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ dargestellt und untersucht.

Von den kristallinen Feststoffen wurden die Phasenschemata mit Hilfe thermoanalytischer Messungen ermittelt. Die Homocyclen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ und $(\text{Ph}_2\text{Ge})_6$ besitzen beide eine plastisch kristalline Hochtemperaturmodifikation; ein Strukturmodell wurde entwickelt. Die vollständig zugeordneten Schwingungsspektren sind beschrieben. Es wurden Röntgenstrukturanalysen zum Teil von mehreren Modifikationen der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$, $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$, $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$, $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3$ und $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ durchgeführt. Die Charakterisierung der Verbindungen in Lösung erfolgte durch ^{13}C -NMR-Spektren.

Die in den Röntgenstrukturanalysen gefundenen Bindungsabstände liegen in den Bereichen Ge-Ge $245 \pm 2\text{ pm}$, Ge-C $195 \pm 5\text{ pm}$, Ge-O $176 \pm 2\text{ pm}$, Ge-S $223 \pm 1\text{ pm}$, Ge-Se 237 pm , Ge-Te 256 pm .

Für $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4$ wurde im Feststoff ein planarer Ge_4 -Ring mit angenäherter D_{2d} -Symmetrie, für $(\text{Ph}_2\text{Ge})_5$ drei verschiedene Ge_5 -Ringe mit Konformationen vom Briefumschlag bis fast zum Halbsessel gefunden. Der $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{S}$ -Heterocyclus besitzt Briefumschlag-Konformation und das homologe $(\text{Ph}_2\text{Ge})_4\text{Se}$ einen fast planaren 5-Ring mit C_2 -Symmetrie. Die Konformationen der Verbindungen $(\text{Ph}_2\text{GeO})_3$ und $(\text{Ph}_2\text{GeTe})_3$ sind mit Wanne-Twist- und Sessel-Form völlig verschieden. In den Modifikationen des $(\text{Ph}_2\text{GeO})_4$ sind die gefundenen Twist-Wanne-Konformationen fast identisch (Normalkonformation). In Lösung findet bei allen Verbindungen ein rascher Konformationswechsel statt.

Die rotationsellipsoiden bzw. angenähert kugelförmigen Moleküle streben eine Dichtestpackung im Kristallgitter an. Die einzige intermolekulare Wechselwirkung besteht zwischen Phenylgruppen. Die bevorzugte Senkrechtstellung der Phenylringebenen zueinander kann mit einem elektrostatischen Modell erklärt werden.

9 LITERATURVERZEICHNIS

- 1) M. LESBRE, P. MAZEROLLES, J. SATGE: The Organic Compounds of Germanium, JOHN WILEY and Sons, London, New York, Sydney, Toronto 1971
- 2) HOUBEN-WEYL: Methoden der organischen Chemie, Bd. XIII/6, GEORG THIEME Verlag, Stuttgart 1978
- 3) D. SEYFERTH, R. B. KING: Annual Surveys of Organometallic Chemistry Vol. 1,2,3, ELSEVIER Publishing Company, Amsterdam, London, New York 1965-1967
- 4) D. SEYFERTH, R. B. KING: Organometallic Chemistry Reviews; Annual Surveys: Germanium; ELSEVIER Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York, ab 1976
- 5) J. E. DRAKE, W. L. JOLLY, J. Chem. Soc. 1962, 2807
- 6) C. A. KRAUS, C. L. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 52, 4031 (1930)
- 7) O. M. NEFEDOV, S. P. KOLESNIKOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1964, 773, C.A. 61, 3136e (1964)
- 8) F. J. GLOCKLING, A. CARRICK, J. Chem. Soc.(A) 1966, 623
- 9) W. P. NEUMANN, K. KÖHLEIN, Angew. Chem. 75, 679 (1963)
- 10) W. P. NEUMANN, K. KÖHLEIN, Tetrahedron Lett. 1963, 1541
- 11) W. P. NEUMANN, K. KÖHLEIN, Justus Liebig's Ann. Chem. 683, 1 (1965)
- 12) K. KÖHLEIN, Dissertation, Universität Giessen, (1966)
- 13) M. RICHTER, Dissertation, Universität Giessen, (1969)
- 14) W. P. NEUMANN, M. RICHTER, J. Organometal. Chem. 20, 81 (1969)
- 15) E. CARBERRY, B. D. DOMBEK, J. Organometal. Chem. 22, C43 (1970)
- 16) E. CARBERRY, B. D. DOMBEK, J. Organometal. Chem. 36, 61 (1972)
- 17) O. M. NEFEDOV, H. N. MANAKOV, A. D. PETROV, Dokl. Akad. Nauk SSSR 147, 1376 (1962), C. A. 58, 5185g (1963)
- 18) W. JENSEN, R. JACOBSON, J. BENSON, Cryst. Struct. Commun. 4, 299 (1975)
- 19) M. DRAGER, L. ROSS, D. SIMON, Z. Anorg. Allg. Chem. 466, 145 (1980)
L. ROSS, Diplomarbeit, Universität Mainz, (1977)
- 20) E. CARBERRY, B. D. DOMBEK, Organosilicon Symposium, Pittsburg Pa., March 27, 1971
- 21) K. T. TRIPLETT, M. D. CURTIS, Inorg. Chem. 14, 2284 (1975)
- 22) E. J. BULTEN, J. G. NOLTES, Tetrahedron Lett. 29, 3471 (1966)
- 23) F. J. GLOCKLING, R. E. HOUSTON, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 1357
- 24) E. H. BROOKS, M. ELDER, W. A. G. GRAHAM, D. HALL, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3587 (1968)
- 25) M. ELDER, D. HALL, Inorg. Chem. 8, 1424 (1969)
- 26) A. DAHL, A. D. NORMAN, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5525 (1970)
- 27) A. DAHL, A. D. NORMAN, H. SHENAV, R. SCHAEFFER, J. Amer. Chem. Soc. 97, 6364 (1975)

- 28) G. C. HAMPSON, A. J. STOSICK, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1814 (1938)
- 29) E. G. ROCHOW, J. Chem. Educ. 43, 58 (1966)
- 30) T. G. GAR, A. A. BUYAKOV, V. F. MIRONOV, Zh. Obshch. Khim. 42, 1521 (1972), C. A. 77, 140216q (1972)
- 31) I. HAIDUC, H. GILMAN, J. Organometal. Chem. 18, P5, (1969)
- 32) I. HAIDUC, H. GILMAN, Synth. Inorg. Metalorg. Chem. 1, 75 (1971)
- 33) H. SCHUMANN, H. BENDA, Chem. Ber. 104, 333 (1971)
- 34) S. MATHUR, G. CHANDRA, K. RAI, R. C. MEHROTRA, J. Organometal. Chem. 4, 294 (1965)
- 35) R. D. ADAMS, F. A. COTTON, W. R. CULLEN, D. L. HUNTER, Inorg. Chem. 14, 1395 (1975)
- 36) V. F. MIRONOV, S. A. MIKHAILYANTS, T. G. GAR, Zh. Obshch. Khim. 39, 2601 (1969), C. A. 67064d (1970)
- 37) D. SEYFERTH, J. L. LEFFERTS, J. Organometal. Chem. 116, 257 (1976)
- 38) M. RIVIERE-BAUDET, P. RIVIERE, J. SATGE, J. Organometal. Chem. 154, C23 (1978)
- 39) W. WOLFSBERGER, H. H. PICKEL, J. Organometal. Chem. 54, C8 (1973)
- 40) W. WOLFSBERGER, H. H. PICKEL, J. Organometal. Chem. 145, 29 (1978)
- 41) L. I. EMELYANOVA, L. G. MAKAROVA, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk, 1960, 2067, C. A. 55, 13347c (1961)
- 42) L. I. EMELYANOVA, V. N. VINOGRADOVA, L. G. MAKAROVA, A. N. NESMEYANOV, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1962, 53, C. A. 57, 12523d (1962)
- 43) H. H. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1692 (1956)
- 44) M. C. HENRY, W. E. DAVIDSON, Can. J. Chem. 41, 1276 (1963)
- 45) W. T. REICHLE, J. Org. Chem. 26, 4634 (1961)
- 46) M. N. BOCHKAREV, G. A. RAZUVAEV, N. S. VYAZANKIN, L. P. MAIOROVA, J. Organometal. Chem. 82, 65 (1974)
- 47) M. N. BOCHKAREV, N. I. GUREV, G. A. RAZUVAEV, J. Organometal. Chem. 162, 289 (1978)
G. A. RAZUVAEV, vorgetragen bei der 3. Konferenz: The Organometallic and Coordination Chemistry of Germanium, Tin and Lead, Dortmund 1980
- 48) J. P. COLLMAN, J. K. HOYANE, D. W. MURPHY, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3424 (1973)
- 49) T. J. MARKS, A. R. NEWMAN, J. Amer. Chem. Soc. 95, 769 (1973)
- 50) O. KAHN, M. BIGORGNE, C. R. Acad. Sci. Ser. C262, 906 (1966)
- 51) M. ELDER, Inorg. Chem. 8, 2703 (1969)
- 52) S. A. R. KNOX, R. P. PHILLIPS, F. G. A. STONE, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1972, 1227
- 53) P. MAZEROLLES, Bull. Soc. Chim. Fr. 1962, 1907
- 54) M. P. BROWN, E. G. ROCHOW, J. Amer. Chem. Soc. 82, 4166 (1960)
- 55) G. Ya. ZUEVA, I. F. MANUCHAROVA, I. P. YAKOVLEV, V. A. PONOMARENKO, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg Matern 2, 229 (1966), C. A. 64, 17631d (1966)

- 56) E. A. FLOOD, J. Amer. Chem. Soc. 54, 1663 (1932)
- 57) C. E. TRAUTMANN, H. A. AMBROSE, U.S.Pat. 2416360 (1947), C. A. 42, 2760d (1948)
- 58) W. METLESICS, H. ZEISS, J. Amer. Chem. Soc. 82, 3324 (1960)
- 59) M. SCHMIDT, H. SCHUMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. 325, 130 (1963)
- 60) H. LAVAYSSIERE, G. DOUSSE, J. BARRAU, J. SATGE, M. BOUCHAUT, J. Organometal. Chem. 161, C59 (1978)
- 61) J. BARRAU, M. BOUCHAUT, H. LAVAYSSIERE, J. SATGE, Helv. Chim. Acta 62, 152 (1979)
- 62) V. F. MIRONOV, T. G. GAR, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1964, 1887, C. A. 62, 2787h (1965)
- 63) W. EISENHUTH, J. R. v. WAZER, Inorg. Chem. 7, 1642 (1968)
- 64) I. SCHUMANN-RUIDISCH, B. JUTZI-MEBERT, J. Organometal. Chem. 11, 77 (1968)
- 65) F. PIJKENS, M. J. JANSSEN, G. J. M. VAN DER KERK, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 84, 1597 (1965)
- 66) V. F. MIRONOV, E. F. SOBOLEV, L. M. ANTIPIN, Zh. Obshch. Khim. 37, 2573 (1967), C. A. 68, 87364x (1968)
- 67) H. H. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2370 (1952)
- 68) H. H. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. 75, 814 (1953)
- 69) H. H. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. 83, 547 (1961)
- 70) G. T. MORGAN, H. D. K. DREW, J. Chem. Soc. 127, 1760 (1925)
- 71) C. A. KRAUS, C. L. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. 52, 3690 (1930)
- 72) E. G. ROCHOW, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1801 (1948)
- 73) Brit. Pat. 654571 (1951), C. A. 46, 4561 (1952)
- 74) I. RUIDISCH, M. SCHMIDT, Chem. Ber. 96, 1424 (1963)
- 75) M. SCHMIDT, H. RUF, Angew. Chem. 73, 64 (1961)
- 76) M. SCHMIDT, H. PUF, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 557 (1963)
- 77) I. RUIDISCH, M. SCHMIDT, J. Organometal. Chem. 1, 160 (1963)
- 78) H.-J. JACOBSEN, Dissertation, Universität Bielefeld, (1977)
- 79) J. HOWARD, S. A. R. KNOX, F. G. A. STONE, P. WOODWARD, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1970, 1477
- 80) K. MOEDRITZER, J. R. v. WAZER, Inorg. Chem. 4, 1753 (1965)
- 81) E. G. ROCHOW, A. L. ALLRED, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4489 (1955)
- 82) I. RUIDISCH, M. SCHMIDT, Chem. Ber. 96, 821 (1963)
- 83) H. H. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2089 (1950)
- 84) M. MASSOL, J. SATGE, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 2737
- 85) P. RIVIERE, J. SATGE, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 4039
- 86) D. E. FENTON, A. G. MASSEY, D. S. URCH, J. Organometal. Chem. 6, 352 (1966)
- 87) A. I. GUSEV, T. G. GAR, M. G. LOS, N. V. ALEXEEV, Zh. Strukt. Khim. 17, 736 (1976), C. A. 86, 10951a (1977)
- 88) W. S. SHELDRICK, D. SCHOMBURG, W. WOLFSBERGER, Z. Naturforsch. B33, 493 (1978)

- 89) J. C. ZIMMER, M. HUBER, C. R. Acad. Sci., Ser. C267, 1685 (1968)
- 90) M. ZIEGLER, J. WEISS, Z. Naturforsch. B26, 735 (1971)
- 91) J. HOWARD, P. WOODWARD, J. Chem. Soc. A 1971, 3648
- 92) M. BAUDLER, H. SUCHOMEL, nicht publizierte Ergebnisse
- 93) K.-F. TEBBE, B. FRECKMANN, R. FRÜHLICH, Fifth European Crystallographic Meeting, Kopenhagen 1979, Abstracts S.238
- 94) K.-F. TEBBE, R. FRÜHLICH, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck
- 95) K. SCHUMANN, H. BENDA, J. Organometal. Chem. 27, P12 (1970)
- 96) K. MOEDRITZER, Inorg. Chem. 6, 1248 (1967)
- 97) R. H. BENNO, C. F. FRITCHIE, J. Chem. Soc., Dalton, Trans., 1973, 543
- 98) A. MÜLLER, P. CHRISTOPHLIEMK, H. P. RITTER, Z. Naturforsch. B28, 519 (1973)
- 99) K. MISLOW, Accounts Chem. Res. 9, 26 (1976)
- 100) D. A. THORNTON, J. S. Afr. Chem. Inst. 17, 71 (1964), C. A. 62, 11850g (1965)
- 101) D. H. R. BARTON, S. W. McCOMBIC, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1975, 1574
- 102) D. L. KLAYMAN, T. S. GRIFFIN, J. Amer. Chem. Soc. 95, 197 (1973)
- 103) N. DUFFAUT, J. DONOGUES, R. CALAS, P. RIVIERE, J. SATGE, A. CAZES, J. Organometal. Chem. 149, 57 (1978)
- 104) H. SCHUMANN, K. F. THOM, M. SCHMIDT, Angew. Chem. 75, 138 (1963)
- 105) H. SCHUMANN, K. F. THOM, M. SCHMIDT, J. Organometal. Chem. 2, 361 (1964)
- 106) H. SCHUMANN, K. F. THOM, M. SCHMIDT, J. Organometal. Chem. 4, 22 (1965)
- 107) M. DRÄGER, L. POSS, Z. Anorg. Allg. Chem. 460, 207 (1980)
- 108) M. DRÄGER, L. ROSS, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck
- 109) M. DRÄGER, L. POSS, vorgestellt bei "Fifth European Crystallographic Meeting", Kopenhagen 1979, Referateband S. 102
- 110) M. DRÄGER, D. SIMON, vorgetragen bei der Chemiedozententagung, Darmstadt 1979, Referateband S. 364; siehe auch D. SIMON, Diplomarbeit, Universität Mainz, Januar 1979
- 111) K. WALTER, Universität Mainz, private Mitteilung 1979
- 112) W. J. DUNNING in J. N. SHERWOOD (Edt.): "The Plastically Crystalline State", JOHN WILEY and SONS, Chichester (1979) S.1 ff
- 113) R. C. WEST (Edt.): Handbook of Chemistry and Physics, 55th Ed. CRC-Press, Cleveland 1974, B260
- 114) K. KOHLEIN, W. P. NEUMANN, J. Organometal. Chem. 14, 317 (1968)
- 115) J. J. DeIDDER, J. G. NOLTES, J. Organometal. Chem. 20, 287 (1969)
- 116) B. MATTSON, E. CARBERRY, J. Chem. Educ. 50, 511 (1973)
- 117) L. PAULING: Die Natur der chemischen Bindung, 2.Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1964, S.61ff., S.210ff.

- 118) D. H. WHIFFEN, J. Chem. Soc. 1956, 1350
- 119) E. W. SCHMID, J. BRANDMOLLER, G. NONNENMACHER, Z. Elektrochem. 64, 726 (1960)
- 120) N. B. COLTHUP, L. H. DALY, S. E. WIBERLY, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 2n Ed., S. 196, 257, Academic Press, New York 1975
- 121) K. M. MACKAY, K. WATT, J. Organometal. Chem. Rev. A4, 137 (1969)
- 122) K. M. MACKAY, D. B. SOWERBY, W. C. YOUNG, Spectrochim. Acta A24, 611 (1968)
- 123) A. MARCHAND, P. GERVAIL, P. RIVIERE, J. SATGE, J. Organometal. Chem. 162, 365 (1978)
- 124) F. GLOCKLING, K. A. HOOTON, J. Chem. Soc. 1963, 1849
- 125) B. FONTAL, T. G. SPIRO, Inorg. Chem. 10, 9 (1971)
- 126) F. GLOCKLING, J. R. C. LIGHT, J. WALKER, K. M. MACKAY, J. Chem. Soc. (A) 1970, 432
- 127) S. CRADOCK, J. Chem. Soc. (A) 1968, 1426
- 128) M. P. BROWN, R. OKAWARA, E. G. ROCHOW, Spectrochim. Acta 16, 595 (1960)
- 129) A. MARCHAND, M.-T. FOREL, M. LEBEDEFF, J. VALADE, J. Organometal. Chem. 26, 69 (1971)
- 130) A. MARCHAND, M. MASSEL, J. BARRAU, J. SATGE, J. Organometal. Chem. 63, 175 (1973)
- 131) F. GLOCKLING, R. J. CROSS, J. Organometal. Chem. 3, 146 (1965)
- 132) A. FADINI: Molek÷lkraftkonstanten, Dr. D. STEINKOPFF-Verlag, Darmstadt 1976, S. 234
- 133) H. SCHUMANN, P. REICH, Z. Anorg. Allg. Chem. 375, 72 (1970)
H. SCHUMANN, P. REICH, Z. Anorg. Allg. Chem. 377, 63 (1970)
- 134) B. KREBS, S. POHL, Z. Naturforsch. 266, 853 (1971)
- 135) E. BREITMEIER, G. JUNG, W. VOELTER, L. POHL, Tetrahedron 29, 2485 (1973)
- 136) E. BREITMEIER, W. VOELTER: ¹³C-NMR Spectroscopy, Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 170
- 137) D. DODDRELL, K. G. LEWIS, C. E. MULQUINEY, W. ADCOCK, W. KITCHING, M. BULLPITT, Aust. J. Chem. 27, 417 (1974)
- 138) N. INAMOTO, S. MASUDA, K. TOKUMARU, K. TORI, M. YOSHIDA, Y. YOSHIMURA, Tetrahedron Lett. 41, 3711 (1976)
- 139) K. MOEDRITZER, J. Organometal. Chem. 5, 254 (1966)
- 140) W. BILTZ: Raumchemie der festen Stoffe, Verlag LEOPOLD VOSS, Leipzig 1934
- 141) G. GATTOW, Naturwissenschaften 50, 152 (1963)
- 142) G. GATTOW, Z. Anorg. Allg. Chem. 333, 134 (1964)
- 143) E. G. COX, F. R. S., D. W. J. CRUICKSHANK, J. A. S. SMITH, Proc. Roy. Soc. (A) 247, 1 (1958)
- 144) B. KREBS, H.-J. KORTE, J. Organometal. Chem. 179, 13 (1979)
- 145) R. M. MORIARTY, Topics in Stereochemistry 8, 271 (1974)

- 146) L. PARKANYI, K. SASVARI, I. BARTA, Acta Crystallogr. B34, 883 (1978)
- 147) C. J. HURT, J. C. CALABRESE, R. WEST, J. Organometal. Chem. 91, 273 (1975)
- 148) C. ALTONA, D. H. FABER, Topics Curr. Chem. 45, 1 (1974)
- 149) A. GREENBERG, J. F. LIEBMAN: Strained Organic Molecules, Academic Press, New York 1978
- 150) B. FUCHS, Topics in Stereochemistry 10, 1 (1978)
- 151) J. B. HENDRICKSON, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4537 (1961)
- 152) P. C. CHIEH, J. Chem. Soc. (A) 1971, 3243
- 153) A. KAPRIDES, D. A. HALLER, Acta Crystallogr. B28, 2889 (1972)
- 154) L. PARKANYI, K. SASVARI, J. P. DECLERCQ, G. GERMAIN, Acta Crystallogr. B34, 3678 (1978)
- 155) W. L. DUAX, C. M. WEEKS, D. C. ROHRER, Topics in Stereochemistry 9, 271 (1976)
- 156) M. DRÄGER, Chem. Ber. 108, 1723 (1975)
- 157) J. C. J. BART, J. J. DALY, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 2063
- 158) J. D. MURDOCH, D. W. H. RANKIN, C. GLIDEWELL, J. Mol. Struct. 9, 17 (1971)
- 159) B. KREBS, H.-J. JACOBSEN, J. Organometal. Chem. 178, 301 (1979)
- 160) M. DRÄGER, A. BLECHER, H.-J. JACOBSEN, B. KREBS, J. Organometal. Chem. 161, 319 (1978)
- 161) A. BLECHER, private Mitteilung, Mainz 1980
- 162) M. DRÄGER, B. MATHIASCH, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck
- 163) R. BUCOURT, Topics in Stereochemistry 8, 159 (1974)
- 164) N. G. BOKII, G. N. ZAKHAROVA, YU. T. STRUCHKOV, Zh. Strukt. Khim. 13, 291 (1972)
- 165) C. GLIDEWELL, D. C. LILES, J. Organometal. Chem. 174, 275 (1979)
- 166) L. G. KUZ'MIRA, YU. T. STRUCHKOV, Zh. Strukt. Khim. 13, 946 (1972)
- 167) C. GLIDEWELL, D. C. LILES, Acta Crystallogr. B34, 119 (1978)
- 168) C. GLIDEWELL, D. C. LILES, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1979, 93
- 169) A. BLECHER, M. DRÄGER, Angew. Chem. 91, 740 (1979)
- 170) J. D. DUNITZ, J. Chem. Educ. 47, 488 (1970)
- 171) F. A. L. ANET, Fortschritte der chemischen Forschung 45, 169 (1974), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York
- 172) M. A. HOSSAIN, M. B. HURSTHOUSE, K. M. A. MALIK, Acta Crystallogr. B35, 522 (1979)
- 173) H. SACHSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23, 1363 (1890)
- 174) E. MOHR, J. Prakt. Chem. 98, 315 (1918)
- 175) D. H. R. BARTON, Experientia 6, 316 (1950)

- 176) M. DRÄGER, K. G. WALTER, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck
- 177) J. DONOHUE, The Structure of the Elements, JOHN WILEY and Sons, New York (1974)
- 178) B. BEAGLEY, J. J. MONAGHAM, Trans. Faraday Soc. 66, 2745 (1970)
- 179) C. GLIDEWELL, D. W. H. RANKIN, A. G. ROBIETTE, G. M. SHELDRICK, S. CRADOCK, E. A. V. EBSWORTH, B. BEAGLEY, Inorg. Nucl. Chem. Letters 5, 417 (1969)
- 180) V. SHOEMAKER, D. P. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc. 63, 37 (1941)
- 181) M. BAUDLER, Pure Appl. Chem. 52, 755 (1980)
- 182) M. FEHER, R. FRÖHLICH, K.-F. TEBBE, 20. Diskussionsstagung der AGK der DMG, DPG und GDCh, Referateband S. 101, Göttingen 1980
- 183) P. GOLDSTEIN, K. SEFF, K. N. TRUEBLOOD, Acta Crystallogr. B24, 778 (1968)
- 184) A. DOMENICANO, A. VACIAGO, C. A. COULSON, Acta Crystallogr. B31, 1630 (1975)
- 185) B. MENZEBACH, P. BLECKMANN, J. Organometal. Chem. 91, 291 (1975)
- 186) A. I. KITAIGORODSKY: Molecular Crystals and Molecules, Academic Press, New York, London 1973
- 187) M. DRÄGER, G. GATTOW, Acta Chim. Scand. 25, 761 (1971)
- 188) C. SVENSON, Lund/Schweden
- 189) P. MAIN, MULTAN-78, York/England 1978
- 190) G. SHELDRICK, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, 1976
- 191) Cambridge Crystallographic Database, Crystallographic Data Centre, Cambridge 1978
- 192) C. K. JOHNSON, ORTEP, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge/Tennessee 1965
- 193) D. T. CROMER, J. B. MANN, Acta Crystallogr. A24, 321 (1968)
- 194) D. T. CROMER, D. LIBERMANN, J. Chem. Phys. 53, 1891 (1970)

Liste der Publikationen

- 1) Ober Germanium-haltige Heterocyclen I
Darstellung und Charakterisierung der 8-Ring-Verbindungen
2,2-Dichlor-1,3,6,2-trithiagermaocan und 5,5-Dichlor-1,4,6,5-
-oxadithiagermaocan
M. Dräger und L. Roß
Chem. Ber. 108, 1712 (1975)
- 2) Ober Polygermane I
Die Modifikationen des Hexaphenyldigermans
M. Dräger und L. Roß
Z. Anorg. Allg. Chem. 460, 207 (1980)
- 3) Ober Polygermane II
Die Modifikationen des Dodecaphenylcyclohexagermans
M. Dräger, D. Simon und L. Roß
Z. Anorg. Allg. Chem. 466, 145 (1980)
- 4) Ober Polygermane III
Octaphenyl-chalkogenatetragermacyclopentane,
Heterocyclen auf Germaniumbasis
L. Roß und M. Dräger
J. Organometal. Chem. 194, 23 (1980)
- 5) Ober Polygermane IV
Hexaphenyldigerman-Dibenzol, eine Molekülstruktur mit
Sandwich-Packung
M. Dräger und L. Roß
Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck
- 6) Ober Polygermane V
Octaphenyl-selenatetragermacyclopentan,
Kristallstruktur und Schwingungsspektren
L. Roß und M. Dräger
Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck
- 7) Ober Polygermane VII
Kristallstruktur von Dodecaphenylcyclohexagerman-Ditoluol
M. Dräger und L. Roß
Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck
- 8) Ober Polygermane VIII
Octaphenylcyclotetragerman (Ph_2Ge)₄,
ein Germaniumhomocyclus mit D_{2d} -Symmetrie
L. Roß und M. Dräger
J. Organometal. Chem. 199, 195 (1980)

LEBENS LAUF

<u>Name</u>	Ludwig Roß
<u>Geburtstag</u>	2.5.1950 in Eitelsbach / Trier
<u>Eltern</u>	Kaufmann Otto Roß und seine Ehefrau Margarete, geb. Koster; 3 jüngere Brüder
<u>Staatsangehörigkeit</u>	deutsch
<u>Familienstand</u>	verheiratet seit 4.6.1971 mit der Diplom-Chemikerin Martina Roß, geb. Hagemann; 2 Kinder
<u>Schulausbildung</u>	
April 1957	Einschulung in die Volksschule Eitelsbach
April 1958	Umschulung in die Volksschule Ruwer
April 1961	Einschulung in das Max-Planck-Gymnasium Trier
Dezember 1966	Umzug nach Hürth-Hermülheim bei Köln und Umschulung in das Gymnasium der Gemeinde Hürth
Juni 1969	Abitur am obigen Gymnasium
<u>Studium</u>	
Oktober 1969	Immatrikulation für das Fach Chemie an der Universität Köln
Juli 1972	Diplomchemiker-Vorprüfung; Exmatrikulation
Oktober 1972	Umzug nach Bishopsheim und Immatrikulation an der Universität Mainz
Mai 1975	Ablegung der mündlichen Prüfungen für das Diplom in Chemie, Beginn des Zweitstudiums Mineralogie
Februar 1977	Abschluß der Diplomhauptprüfung in Chemie mit Beendigung der Diplomarbeit, Promotionsbeginn
August 1977	wissenschaftlicher Mitarbeiter (DFG-Stelle)
Juli 1978	wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Mainz, beauftragt mit der Ausbildung (Seminar und Praktikum) der Studenten in Anorganischer Chemie (2. und 7. Semester)

Klein-Winternheim, d. 26.11.1980



